

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXV.

I. *Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle;**von J. C. Poggendorff.*

(Gelesen in d. Akad. d. Wissenschaften am 8. Juni d. J.)

Der in einer Silberlösung unter gewissen Umständen am negativen Pol der galvanischen Batterie entstehende schwarze Niederschlag ist zuerst von Priestley beobachtet ¹⁾, darauf von Ritter ²⁾, Brugnatelli ³⁾, Ruhland ⁴⁾ und Anderen. Ritter sagt, man erhalte ihn aus jeder so weit verdünnten Silberlösung, daß die Quantität Wasserstoff, welche die Säule am negativen Pole liefert, nun nicht mehr Silberoxyd genug am Orte seines Austritts vorfindet, um dieß Oxyd bloß zu reduciren, hinzusetzend, der überflüssige Wasserstoff verbinde sich dann mit dem reducirten Silber zu schwarzem Wasserstoffsilber. Brugnatelli und auch Priestley erhielten die Substanz in bloßem Wasser, welches sie zwischen den aus Silberdrähten gebildeten Polen elektrolysirten; das Verfahren kommt indeß auf das erstere zurück, da sich durch Oxydation und Auflösung des positiven Drahts in dem offenbar nicht ganz reinen Wasser zuvor eine silberhaltige Flüssigkeit bildete, die dann wieder vom Strom zersetzt wurde.

Im Ganzen kann ich die Angabe Ritter's bestätigen, namentlich für die wässerige Lösung des salpetersauren und

1) Gilbert's Annal. Bd. XII. (1803.) S. 466. Ein Brief Priestley's aus Northumberland in Pensylvanien vom 16. Sept. 1801.

2) Gehlen, Neues Journ. d. Chem. Bd. III. (1804.) S. 561.

3) Gilb. Ann. Bd. XXIII. (1806.) S. 204.

4) Schweigger's Journ. Bd. XV. (1815.) S. 411.

des schwefelsauren Silberoxyds und für die ammoniakalische Lösung sowohl dieser beiden Salze als auch des Chlorsilbers; alle diese Lösungen gaben mir bei gehöriger Verdünnung den in Rede stehenden schwarzen Niederschlag, ja es war sogar der Fall mit ungelöstem Chlorsilber, in welches ich, nach Uebergießung mit verdünnter Schwefelsäure, die beiden Polplatten oder auch nur die negative (während die positive in der Säure stand) gestellt hatte. Dagegen erhielt ich ihn nicht aus einer Lösung von Cyansilber oder Chlorsilber in Cyankalium; wie verdünnt auch die Flüssigkeit seyn mochte, immer entstand auf der als negativen Pol dienenden Platinplatte jener unkrystallinische mattweiße Ueberzug, auf welchem bekanntlich das galvanische Versilbern beruht.

Nächst dem kann ich bestätigen, was Kastner freilich nur sehr undeutlich ausgedrückt hat, indem er es auf Längs- und Querdurchmesser der Flüssigkeit zurückführen will¹⁾, daß nämlich die Bildung des schwarzen Niederschlags, außer der Verdünnung der Lösung, wesentlich abhängt von der Stromstärke, und zwar nicht sowohl von der Stärke des Stroms im Ganzen, als vielmehr von der in seinen einzelnen Punkten, von der eigentlichen Strom-Intensität. Eine und dieselbe sehr verdünnte Lösung kann einen weißen oder einen schwarzen Niederschlag geben, je nachdem diese Intensität schwach oder stark ist; ja sie kann es sogar gleichzeitig, sobald diese Intensität nicht an allen Punkten der fallenden Polplatte gleich groß ist.

Eine Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes im 100fachen Gewichte Wasser giebt z. B. zwischen Platinplatten von mäßiger Größe, die mit einem Grove'schen Becher verbunden sind, einen weißen Niederschlag; dagegen entsteht ein schwarzer, wenn man hinter jenem einen Becher noch einen zweiten hinzufügt. Vergrößert man nun die negative Platte in gehörigem Maasse, so erhält man wiederum einen weißen Niederschlag, und dieser weicht abermals einem schwarzen, so wie man durch Zu-

1) Kastner's Archiv (1825.) Bd. VI. S. 446.

satz einiger Tropfen Säure die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit erhöht.

Nimmt man die negative Platte etwas groß, die positive dagegen klein, oder ersetzt diese durch einen bloßen Platindraht, so findet man, daß die dem positiven Pol gerade gegenüberstehenden Theile der negativen Platte sich dunkel oder schwarz beschlagen, während die seitlichen, ihm ferner liegenden Theile einen mehr oder weniger weissen Ueberzug bekommen.

Selbst bei gleich großen Platten und ohne irgend etwas an der Vorrichtung zu ändern, bilden sich im Laufe des Zersetzungsprozesses Niederschläge von verschiedener Farbe. Ist die Lösung neutral und der Strom nicht zu stark, so kann man beobachten, daß der allererste Niederschlag weiss ist; an der Rückseite der Platte bleibt er es sogar längere Zeit; an der Vorderseite dagegen wird er sehr rasch durch einen schwarzen ersetzt, der sich über ihn ablagert und, besonders an den Rändern der Platte, in warzen- oder blumkohlartigen Formen bald ansehnlich vergrößert, dabei aber auch stellenweise wieder eine mehr oder weniger helle Farbe annimmt. Letzteres ist besonders der Fall, wenn der wulstige Niederschlag sich bis zu den Wänden des Glases ausdehnt und somit dem Strom in der Flüssigkeit ein Hinderniß darbietet. Dann kann es geschehen, daß der Rand und die Rückseite sich mit einem weissen Niederschlag bekleiden, während die Mitte der Vorderseite einen schwarzen absetzt.

Der Farbencontrast ist bisweilen ungemein auffallend. Ich habe schon den Fall gehabt, daß auf der Polplatte ein rabenschwarzer Niederschlag neben einem aus silberweissen Kryställchen gebildeten aufs allerschärfste abgegränzt war; und ein ander Mal, da derselbe Umstand bei einem als Pol dienenden Draht eintrat, zeigte der wulstige Niederschlag, der wohl einen Zoll im Durchmesser haben mochte, als er nahe bis zum Boden des Glases hinabgewachsen war, von unten gesehen, fast den Anblick der preussischen Kokarde, nur daß das Weiss die Mitte einnahm.

Es ist beinahe unmöglich die mannigfaltigen Erscheinungen, die bei diesem Prozesse auftreten, im Detail zu beschreiben; aber es ist auch unnöthig, da sie alle ihre Erklärung ganz einfach darin finden, dafs dort, wo die Strom-Intensität hinreichend grofs ist, ein dunkler, und wo sie es nicht ist, ein mehr oder weniger heller und selbst silberweißer Niederschlag entsteht.

Um sicher zu seyn, dafs die negative Polplatte sich überall und fortwährend mit einem Niederschlag von vollkommen schwarzer Farbe bekleide, mufs man dem Strom eine solche Stärke geben, dafs zugleich mit der Bildung des Niederschlags eine stetige Wasserstoffentwicklung stattfindet. Man erreicht dies, wenn man eine Batterie von zwei Grove'schen Bechern anwendet, ferner die verdünnte Silberlösung, welche etwa ein Proc. Silbersalz enthalten mag, ein wenig ansäuert, und endlich die Polplatten nicht zu grofs nimmt, etwa so, dafs sie der Flüssigkeit eine Fläche von einigen Quadratzollen darbieten. Doch darf man selbst dann den Prozess nicht so lange fortsetzen, dafs der Niederschlag sich nahe bis zu den Wänden des Gefäfses ausbreitet; sonst wird er desungeachtet an diesen Stellen heller und selbst weiß.

Die Polplatten können entweder beide von Platin oder Silber seyn, oder auch die eine von Platin und die andere von Silber. Ist die positive Platte von Platin und die Lösung eine neutrale oder saure, so bildet sich an dieser Platte das sogenannte Silberhyperoxyd, das aber bekanntlich auch Salpetersäure und Schwefelsäure enthält, falls das gelöste Silbersalz ein salpetersaures oder schwefelsaures war. Aus der ammoniakalischen Lösung dieser Salze bildet das Hyperoxyd sich nicht, und eben so wenig entsteht es aus der neutralen oder sauren, wenn die positive Platte von Silber ist; vielmehr wird diese Platte während des elektrolytischen Processes angegriffen und fortgelöst, in dem Maafse als sich am negativen Pol der schwarze Niederschlag ablagert und Wasserstoff entwickelt.

Es ist indess keineswegs nothwendig, dafs zugleich mit

der Bildung des schwarzen Niederschlags eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Durch zweckmäßige Regulirung der Stromstärke kann man kleine Mengen eines vollkommen schwarzen Niederschlags erhalten, auch ohne daß irgend ein Gasbläschen mit demselben zum Vorschein kommt.

Dieser Fall ist vorzüglich geeignet, die sonderbare und meines Wissens bisher noch nicht beschriebene Erscheinung zu beobachten, welche zur gegenwärtigen Untersuchung näheren Anlaß gegeben hat. *Ist es nämlich geglückt, die negative Platte in angeführter Weise mit einer dünnen Schicht des schwarzen Niederschlags zu bekleiden, und man öffnet nun die Kette an einer beliebigen Stelle, ohne die Platte irgend wie zu erschüttern oder sonst zu bewegen, so sieht man plötzlich, wie wenn ein Blitz die Masse durchführe, die schwarze Farbe derselben in eine schmutzig grau- oder gelb-weiße übergehen, und dabei ist von einer Gasentwicklung auch nicht das Mindeste wahrzunehmen.*

Dieselbe Farbenwandlung tritt ein, wenn man die negative Platte mit dem daransitzenden Niederschlag zur Flüssigkeit herauszieht, und sie erfolgt überhaupt immer, der schwarze Niederschlag mag ohne oder mit Wasserstoffentwicklung gebildet worden seyn; nur fällt im letzteren Falle das Grauweiße, welches er annimmt, mehr ins Dunkle.

Je größer die Masse des Niederschlags ist, desto später und langsamer erfolgt die Farbenwandlung. Massen von etwas beträchtlichem Volum kann man mit der Platte, woran sie sitzen, auf einige Zeit an die Luft bringen, ohne daß der Farbenwechsel eintritt, aber er bleibt nicht aus und durchglimmt, einmal angefangen, immer ziemlich rasch das Ganze, bis Alles in ein Grau verwandelt ist.

Was einmal die Farbe verändert hat, läßt sich nicht wieder in Schwarz verwandeln. Hat man die negative Platte unberührt in der Flüssigkeit gelassen, und man schließt nach der Oeffnung die Kette abermals, so lagert sich auf den weißlich gewordenen Niederschlag wiederum ein schwarzer ab, aber der weißliche bleibt unverändert.

Ich habe diesen Farbenwechsel bei jeder Art des schwar-

zen Niederschlags beobachtet. Am hellsten ist die Farbe, nach dem Wechsel, bei dem aus einer neutralen oder sauren Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Silberoxyds erhaltenen Niederschlag; dunkler ist sie bei dem aus einer ammoniakalischen Lösung dieser Salze dargestellten, und am dunkelsten bei der Masse, in welche sich ein mit verdünnter Schwefelsäure übergossenes Chlorsilber zwischen den Polen der Batterie verwandelt. Bei dieser ist der Farbenwechsel sehr schwach, und das Grau, welches die Masse nach der Unterbrechung des Stromes zeigt, erst bei einiger Aufmerksamkeit von dem anfänglichem Braunschwarz zu unterscheiden, welches, wenn man bei Kerzenlicht oder am Tage hinter einem rothen Vorhang arbeitet, einen schönen Contrast zu dem noch unzersetzten schneeweissen Chlorsilber darbietet ¹).

Niemals ist die Farbe des veränderten Niederschlags das reine Weiss der kleinen Krystalle, die sich aus einer concentrirten Silberlösung abscheiden, sondern es ist ein weissliches oder gelbliches, mehr oder weniger dunkles Grau, und eben so wenig zeigt sich darin etwas Krystallinisches. Durch beide Eigenschaften unterscheidet sich dieser metamorphisirte Niederschlag wesentlich von dem, der gleich anfangs

- 1) Diese Zersetzung des *Chlorsilbers* liefert ein interessantes Beispiel von elektrolytischer Wirkung des galvanischen Stroms auf eine unlösliche Substanz, indem sie bei frisch gefälltem, noch feuchtem Chlorsilber rasch und vollständig geschieht. Sie ist aber auch von praktischem Interesse, denn wenn es sich darum handelt, reines Silber zum Behufe der Wiederauflösung zu gewinnen, möchte es kaum einen einfacheren Weg geben als eben den galvanischen. Schon Fischer hat i. J. 1812 darauf aufmerksam gemacht (Gilbert's Ann. Bd. 42. S. 90), nur ist das von ihm angegebene Verfahren mangelhaft. Am Besten verfährt man so, dass man das noch feuchte Chlorsilber in einen Platintiegel oder Silberkessel schüttet, es darin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter und 9 Thl. Wasser) übergießt, einen mit derselben Flüssigkeit gefüllten porösen Thoncyliner hineinstellt, und in diesem wiederum einen Cylinder oder eine Platte von amalgamirten Zink anbringt. Verbindet man nun das Zink durch einen Kupferdraht mit dem Platin oder Silber, so erfolgt die Reduction des Chlorsilbers mit Leichtigkeit, ohne dass man es einmal umzurühren braucht.

rein weiß auftritt und sich unter der Lupe oder schon mit bloßen Augen als ein Aggregat von Krystallen erweist.

Dennoch ist der hellgraue Niederschlag offenbar nichts anderes als metallisches Silber, denn streicht man ihn mit dem Nagel oder Polirstahl auf Papier aus, so nimmt er den schönsten Silberglanz an; und schaltet man ein so gebildetes Plättchen in den galvanischen Strom ein, indem man die Spitzen zweier mit der Kette verbundenen Drähte darauf setzt, so erweist es sich als ein vortrefflicher Leiter.

Es fragt sich nun wohl, was denn der schwarze Niederschlag sey? Gewöhnlich wird derselbe für *Silberhydrür* gehalten; ich habe indefs schon angeführt, daß er, bei Ausschluss von Wasserstoffentwicklung gebildet, nicht die mindeste Gasblase entläßt, wenn er in den weißlichen Zustand übergeht. Da nun der weißliche Niederschlag unzweifelhaft metallisches Silber ist, so wird man nothwendig zu dem Schlufs geführt, daß auch der schwarze nichts anderes sey, nichts als *Silber in höchst fein zertheiltem Zustand*.

Hiegegen spricht nun freilich die Angabe Priestley's, daß sich durch Erhitzung des schwarzen Niederschlags Wasserstoff aus demselben abscheiden lasse¹⁾. Allein ich muß diese Angabe geradezu für einen Irrthum erklären, denn da jener Niederschlag nur während des Stroms Bestand hat, so kann weder Priestley noch irgend ein späterer Physiker, zumal sie seine merkwürdige Umwandlung außer Acht ließen, denselben im unveränderten Zustand untersucht haben.

Ich habe mir viele Mühe gegeben, einen Weg aufzufinden, das sogenannte Hydrür in unverändertem Zustand zu erhalten, aber vergebens. Manchmal gelang es zwar aus der neutralen Lösung des salpetersauren Silberoxyds kleine Mengen eines dunklen Niederschlags zu erhalten, aber ganz schwarz und ganz frei von helleren Parthien war er doch nie. Am besten fand ich es noch, eine etwas angesäuerte Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd zwischen Platinplatten, von denen die positive innerhalb

1) Gilbert's Ann. Bd. 12. S. 471.

eines porösen Thontiegels zur Verhütung des Hyperoxyds in blofser Säure stand, vollständig zu zersetzen, und dann, wenn diels geschehen war, noch vor der Unterbrechung des Stroms schnell einen Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit einzuspritzen. Allein selbst der auf diesem Wege erhaltene Niederschlag ist nicht vollkommen schwarz, sondern nur sehr dunkel grau, und er besteht offenbar blofs aus metallischem Silber, da er, mit dem Polirstahl gestrichen, den schönsten Silberglanz annimmt.

Eine merkwürdige Eigenschaft dieses dunkelgrauen Silberpulvers besteht darin, dafs es, im feuchten und selbst im trocknen Zustand mit sehr verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure übergossen, sogleich eine viel hellere Farbe annimmt, ohne dafs sich Gas entbindet oder etwas löst.

Diese Eigenschaft scheint mir den näheren Grund von der Farbenwandlung zu liefern, welche der schwarze Niederschlag am Orte seiner Bildung beim Oeffnen der Kette so plötzlich erleidet. Indem nämlich der elektrolytische Procefs Silber aus der Lösung scheidet, wird nothwendig Säure frei, und da sie nicht sogleich zum positiven Pol übergeht, wirkt sie in angegebener Weise auf den Niederschlag, sobald derselbe nicht mehr durch den Strom vor ihr geschützt ist. Es war eben in dieser Ansicht, dafs ich der Lösung nach ihrer vollständigen Zersetzung Ammoniak hinzusetzte, und somit meinen Zweck wenigstens theilweis erreichte. Ich hoffte, ihn noch vollständiger zu erreichen, indem ich eine vorweg mit Ammoniak übersättigte Silberlösung anwandte, aber vergebens, denn, wie schon erwähnt, geht auch in einer solchen Lösung der schwarze Niederschlag, bei Unterbrechung des Stroms, in einen grauen über, obwohl mehr dunkler, als ihn die saure Lösung liefert.

Von der Richtigkeit des eben angegebenen Grundes der Farbenwandlung beim Oeffnen der Kette kann man sich überzeugen, wenn man die negative Platte, während sie sich in einer neutralen Lösung mit dem schwarzen Niederschlag bekleidet, durch kleine senkrechte Stöße erschüttert. Bei jedem Stofs wird der Niederschlag hell, und es sondern

sich von ihm helle Wölkchen ab, die, von der theilweis entsilberten und deshalb specifisch leichteren Flüssigkeit in die Höhe geführt, an der Platte emporsteigen, aber auch im Laufe ihres Weges wieder gelöst werden. Man kann diese Erscheinung beliebig oft hervorrufen.

Da es auf keine Weise gelang, das angebliche Hydrür im unveränderten Zustand isolirt darzustellen, so versuchte ich, ob es nicht möglich sey, die Natur desselben durch die Producte bei seiner Bildung näher zu bestimmen.

Ich nahm daher einen Daniell'schen Zersetzungs-Apparat, füllte die eine seiner Zellen mit verdünnter, etwas angesäuerter Silberlösung und die andere mit verdünnter Säure; ich verband alsdann den Apparat in gehöriger Weise mit einer kleinen Grove'schen Batterie aus zwei Elementen, fing die Gase auf und bestimmte das Silber, indem ich den an der negativen Platte entstandenen Niederschlag sammelte, scharf trocknete und wogte. Meine Meinung war: der Wasserstoff, nämlich der gasförmig aufgefangene und der dem Silber äquivalente, würde nicht ganz dem aufgefangenen Sauerstoff entsprechen, und das daran Fehlende würde die Menge des im Hydrür enthaltenen gewesenen Wasserstoffs vorstellen. Meine Voraussetzung bestätigte sich auch wirklich in sofern, als die Summe des Wasserstoffs nicht das Äquivalent des Sauerstoffs erreichte; allein zugleich ersah ich, daß der Versuch kein genaues Resultat liefern konnte, denn erstlich war es unmöglich in jenem Apparat den ganzen Niederschlag im völlig schwarzen Zustand zu erhalten, und zweitens vermochte man auch nicht, den in der schwammförmigen, aufgedunsenen Masse mechanisch eingeschlossenen Wasserstoff von dem zu sondern, der sich möglicherweise, nach Unterbrechung des Stroms, durch freiwillige Zersetzung des angeblichen Hydrürs ausscheiden konnte ¹⁾).

- 1) Zu dieser Elektrolyse wählte ich eine schwefelsaure Silberlösung an. Anfangs wollte ich salpetersaure Silberlösung nehmen, allein um mich sicher zu stellen, daß an dem negativen Pol nicht auch andere Stoffe als Silber und Wasserstoff ausgeschieden würden, untersuchte ich zuvor das Verhalten der verdünnten Salpetersäure für sich. Zu meiner Ueber-

Nachdem auch dieser Versuch zur Ermittlung der Zusammensetzung des schwarzen Niederschlags gescheitert war, raschung sah ich, daß fast keine Verdünnung diese Säure vor der elektrolytischen Zersetzung schützt. Ich füllte den erwähnten Apparat in seinen beiden Zellen mit Wasser, dem nur ein Proc. Salpetersäure von 1,199 spec. Gew. hinzugefügt worden, schaltete ihn in eine Batterie von zwei Grove'schen Bechern ein, und beobachtete etwa alle 4 Minuten die Mengen der einzeln aufgefundenen Gase. So erhielt ich successive (ohne Reduction)

Sauerstoff 10, 20, 30, 40, 50, 60 Kubctm.

Wasserstoff 1, 2, 3, 4, 5, 6 „

es waren also verschwunden

Wasserstoff 19, 38, 57, 76, 95, 114 Kubctm.

In einem zweiten Versuch gab dieselbe Flüssigkeit, bei Anwendung einer Batterie von drei Grove'schen Bechern, also bei einem stärkeren Strom:

Sauerstoff 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 CC.

Wasserstoff 3, 5, 8, 10, 17, 22, 37, 50, 68, 86

so daß also successive verschwunden waren:

Wasserstoff 17, 35, 52, 70, 103, 138, 163, 190, 212, 234

Einige Gegenversuche, bei denen außer dem eben erwähnten, mit salpetersaurem Wasser gefüllten Apparat noch ein mit verdünnter reiner Schwefelsäure gefülltes Voltameter in eine Batterie von vier Grove'schen Bechern eingeschaltet war, zeigten, daß die durch den ersteren erhaltenen Sauerstoffmengen sehr nahe ein Drittel von dem Gasgemisch ausmachten, welches das letztere lieferte. Das Sauerstoffgas war also in richtiger Menge entwickelt worden, vom Wasserstoffgas dagegen verhältnißmäßig desto mehr verschwunden als die Stromstärke geringer war. Je geringer folglich die Stromstärke ist, desto mehr wird die Salpetersäure im Verhältniß zum Wasser zersetzt. Für größere Concentrationen der Salpetersäure ist dieses Verhalten schon durch die Versuche von Faraday und De la Rive bekannt, allein daß es sich auch auf solche Grade von Verdünnungen, wie der hier angewandte, erstreckt, ist meines Wissens neu, und ich glaube es ist darin ein Mittel dargeboten, kleine Quantitäten von Salpetersäure aufzufinden, die sich anderen Reagentien entziehen.

Selbst in Schwefelsäure läßt sich auf diese Weise noch sehr gut ein kleiner Gehalt an Salpetersäure entdecken. Ein Gemisch von Wasser, 10 Proc. concentr. Schwefel und 0,5 Proc. Salpetersäure vom 1,2 spec. Gew. lieferte z. B. auf 200 CC. Sauerstoffgas nur 248 CC. Wasserstoffgas, statt der 400, die erscheinen sollten. Diefß zeigt die Nothwendigkeit, in den Voltametern nur ganz reine Schwefelsäure anzuwenden. Ist dagegen die Salpetersäure an eine starke Basis gebunden, so wird sie nicht zersetzt. Eine Salpeterlösung gab mir Sauerstoff und Wasserstoff im richtigen Verhältniß.

habe ich keine ferneren der Art gemacht, überzeugt, daß sie alle nur erfolglos seyn würden. Ich habe indess das vermeintliche Hydrür noch einer Probe unterworfen, die mir schien, ein neues Licht auf seine Natur werfen zu müssen. Ich suchte es nämlich auf Quecksilber zu bilden, das, am Boden einer mit schwefelsaurer Silberlösung gefüllten Flasche, in einer Uförmigen Röhre enthalten, und zum negativen Pol der Batterie gemacht worden war. Was ich erwartet hatte, geschah: so wie Etwas des schwarzen Stoffs auf dem Quecksilber gebildet worden, wurde es sogleich von diesem absorbirt, ohne daß eine Gasentwicklung dabei stattfand; und wenn ich einen Platindraht, der mit seiner Spitze in das Quecksilber gesteckt, und in Folge dessen mit dem angeblichen Hydrür bekleidet worden war, tiefer in das flüssige Metall einsenkte und dann rasch wieder herauszog, so zeigte er sich seines Ueberzugs gänzlich beraubt und dafür amalgamirt.

Daß eine so leichte Amalgamationsfähigkeit einem Hydrür zukommen sollte, scheint mir wenig wahrscheinlich; vielmehr kann ich in dieser Eigenschaft nur einen Grund mehr erblicken, den schwarzen Niederschlag für nichts anderes als fein zertheiltes Silber zu erklären. Ich will zugeben, daß diese Ansicht noch Zweifel übrig lassen kann, allein ich halte sie für ungleich besser begründet als die, welche ein Hydrür annimmt, da gewiß noch Niemand das Daseyn des Wasserstoffs in dem schwarzen Niederschlag mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Ist, wie ich glaube, die ausgesprochene Ansicht richtig, so knüpft sich an diesen Niederschlag ein nicht unbedeutendes physikalisches Interesse, die Merkwürdigkeit nämlich, daß eine bloße Zertheilung und Auflockerung das Sil-

Uebrigens beruht das Verschwinden des Wasserstoffs bei Anwesenheit einer geringeren Menge freier Salpetersäure in der elektrolytischen Flüssigkeit aller Wahrscheinlichkeit nach zum Theile auf Bildung von Ammoniak, die unter ähnlichen Umständen schon in einer sehr frühen Epoche des Galvanismus von Buchholz beobachtet worden ist. S. Gilbert's Ann. (1801) Bd. IX. S. 442.

berweifs des compacten Metalls in vollkommnes Schwarz umwandelt. Das Silber steht jedoch in dieser Beziehung nicht allein; die Umwandlung findet sich auch beim Platin ¹⁾ und mehren anderen Metallen, so wie vermuthlich bei vielen farblosen oder weissen Substanzen, denen ein hohes Brechvermögen eigen ist; bei keiner Substanz ist aber meines Wissens eine solche Rückkehr aus dem schwarzen in einen helleren Zustand beobachtet, wie sie bei dem Silber stattfindet.

Um nichts zu übergehen, mufs ich noch erwähnen, dafs man die beschriebenen Erscheinungen fast alle, nur nicht so ausgeprägt, auch ohne Hülfe einer Volta'schen Batterie beobachten kann, wenn man das geeignete positive Metall in eine verdünnte Silberlösung taucht. Es ist diefs freilich nicht ganz unbekannt, und namentlich hat Fechner schon auf die bei Anwendung von Zinn vorkommenden Erscheinungen aufmerksam gemacht²⁾; allein man hat, wie mir scheint, nicht Alles beachtet. Am zweckmäfsigsten ist es Zink zu nehmen. Taucht man ein Zinkstäbchen in eine verdünnte Silberlösung z. B. von 1 Thl. salpetersauren Silberoxyds in 100 Thl. Wasser, und zwar so, dafs es etwa einen Zoll vom Boden des Glases bleibt, so hat man Gelegenheit, alle die mannigfaltigen Abstufungen des Silberniederschlags mit Mufse zu beobachten. Anfangs bildet sich ein rein schwarzer Niederschlag, darauf entsteht allmählig ein immer mehr grauer, und endlich umsäumt sich dieser mit den schön-

1) Der jetzt zu so vielen galvanischen Zwecken dienende Niederschlag, welchen eine verdünnte Platinchloridlösung am negativen Pol liefert, ist noch von Jedermann für blofses fein vertheiltes Platin gehalten. Er ist rein schwarz und bleibt es auch noch nach Absonderung von der Batterie. Man erhält ihn aber nur dann mit Sicherheit von rein schwarzer Farbe, wenn man die Stromstärke so einrichtet, dafs sich mit ihm zugleich Wasserstoff entwickelt. Geschieht das nicht, so bekommt man leicht einen grauen Niederschlag von der Farbe des Platinschwamms, in den auch der schwarze übergeht, wenn man ihn erhitzt. Auch der mittelst Ammoniak erhaltene möglichst schwarze Silberniederschlag wird durchs Erhitzen hellgrau.

2) Diese Ann. Bd. 47. S. 1.

sten silberweißen Dendriten. Erschüttert man das Stäbchen ein wenig, so wird der schwarze Niederschlag sogleich stellenweise hellgrau, und haben sich Theile von ihm abgesondert und zu Boden gesenkt, so nehmen auch diese, wenngleich nicht alle gleich schnell, denselben hellgrauen Farbenton an. Alle diese Erscheinungen sind nach dem bereits Gesagten leicht verständlich, und es bedarf wohl kaum der Bemerkung, daß auch hier, mit Ausnahme der Fällung des allerersten Silbertheilchens, der Vorgang ein galvanischer ist.

Die vorstehenden Erfahrungen veranlaßten mich, noch einige andere Metalle, die angeblich Hydrüre liefern sollen, der Untersuchung zu unterwerfen, namentlich Wismuth, Antimon, Tellur und Kupfer.

Vom *Wismuth* wurde eine salpetersaure Lösung angewandt, vom *Antimon* eine Brechweinstein-Lösung. Beide Flüssigkeiten, hinreichend verdünnt, geben am negativen Pol einen schwarzen Niederschlag, der auch bei Unterbrechung des Stroms seine Schwärze behält, und offenbar nichts als regulinisches Metall ist, da er, mit dem Nagel gestrichen, einen lebhaften Metallglanz annimmt, und, auf die S. 343 angeführte Weise geprüft, sich als ein guter Elektricitätsleiter erweist.

Ganz eben so verhält sich *Tellur*, wenn man eine verdünnte Auflösung des Chlorids elektrolysiert. Von der auffallenden, zuerst von Ritter beobachteten, später von H. Davy und Magnus näher untersuchten Erscheinung ist dabei nichts wahrzunehmen. Ersetzt man aber die Tellurlösung durch Wasser, ohne mit dem Apparat eine sonstige Veränderung vorzunehmen (ein mehrmaliges Abspülen der Elektroden abgerechnet), so sondert sich das feine Tellurpulver, welches beim ersten Proceß die negative Polplatte überzogen hatte, von dieser wolkenförmig ab und bildet auf dem Boden des Gefäßes den grauen Niederschlag, dessen Metallität nach Magnus's Untersuchung keinem Zweifel unterliegen kann¹⁾. Ein kleiner Gehalt des Wassers an

1) Ann. Bd. 17. S. 521.

Tellur-Chlorid oder irgend einer Säure stört den letztern Proceß nicht, befördert ihn vielmehr durch Erhöhung der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit; aber ein größerer unterdrückt ihn völlig, indem man dann an der mit Tellur überzogenen Platte nur Wasserstoffgas, gemischt mit Tellurwasserstoffgas, bekommt. Sehr schön erhält man dagegen jene Wolkenbildung, unter Verschwinden des Wasserstoffs, wenn man dem Wasser ein Alkali, entweder Ammoniak oder Kali, hinzusetzt. Bei Anwendung des Ammoniaks bildet sich, viel ausgezeichnete als es H. Davy bei reinem Wasser sah, jene ihrer Natur nach noch räthselhafte, theils morgen-, theils rosenrothe Flüssigkeit, die sich streifenförmig von der Platte herabsenkt, um weiter unten in eine graue Wolke überzugehen. In einer verdünnten Kalilösung zeigt sich diese rothe Verbindung nicht, aber der graue von der negativen Platte heruntersinkende Niederschlag bildet sich mit außerordentlicher Leichtigkeit, so daß man durch den Strom von einem oder zwei Grove'schen Bechern ungleich mehr von ihm bekommt, als früher, bei Anwendung von bloßem Wasser, mit einer Säule von 50 oder 100 Plattenpaaren.

Das einzige Metall, bei welchem ich die Bildung eines starren Hydrürs auf galvanischem Wege nachweisen konnte, ist das *Kupfer*, bei welchem dessen Daseyn auch schon von Wurtz auf rein chemischem Wege dargethan worden ist¹⁾. Elektrolysiert man eine hinreichend verdünnte und ein wenig angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch einen Strom von mäßiger Stärke, so erhält man an der negativen Elektrode einen schwarzbraunen Niederschlag, ohne daß zugleich eine Wasserstoffgas-Entwicklung stattfindet. Dieser Niederschlag ist sicher ein Hydrür, denn wenn man die Kette öffnet, so zeigt er die auffallende Eigenschaft, daß er, ohne übrigens seine Farbe zu ändern, Gas (Wasserstoff) entläßt, bisweilen ziemlich plötzlich, immer aber eine geraume Zeit hindurch, woraus auch hervorgeht, daß er nicht im unzersetzen Zustand untersucht werden kann.

1) Ann. Bd. 63. S. 476.

II. Weitere Mittheilungen über das Guajakharz; von C. F. Schoenbein.

Es scheint mir aus mehr als einem Grunde wünschenswerth zu seyn, daß die Thatsache ermittelt werde: ob die Guajak tinktur die Eigenschaft, sich durch gewisse chemische Mittel bläuen und wieder entbläuen zu lassen, für immer beibehalte, oder aber unter gegebenen Umständen unwiederbringlich verliere. Die zu diesem Behufe von mir angestellten Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

1. Schüttelt man einige Unzen frisch bereitete (an Harz etwas armer) Guajak tinktur mit etwa 10 Liter stark ozonisirter Luft, so färbt sich die Flüssigkeit, meinen früheren Angaben gemäß, augenblicklich blau unter Verschwinden des Ozons. Wartet man ab, bis diese Tinktur ihre gewöhnliche Färbung von selbst wieder angenommen, und schüttelt man sie abermals mit ozonisirter Luft, so wird sie sich zwar aufs Neue bläuen, bei wiederholter Behandlung mit Ozon aber endlich das Vermögen verlieren, durch letztgenanntes oder irgend ein anderes Mittel, z. B. Chlor, Magnesiumsuperoxyd u. s. w., sich bläuen zu lassen. Indessen kann nicht nur das in Weingeist gelöste, sondern auch das feste Harz durch Ozon so verändert werden, daß es die Fähigkeit zum Blauwerden vollständig verliert. Papierstreifen, mit frischer Guajak tinktur getränkt und im lufttrockenen Zustand in stark ozonisirte Luft eingeführt, bläuen sich anfänglich, bleichen sich aber im Laufe einiger Stunden gänzlich aus. So beschaffene Streifen können nun durch kein Mittel wieder gebläut werden, so wenig als die Tinktur, welche man bei Behandlung dieser Streifen mit Weingeist erhält.

2. Selbst durch die gewöhnliche atmosphärische Luft kann der Guajak tinktur wie dem festen Harze die Eigenschaft sich bläuen zu lassen, entzogen werden. Bedeckt

man den Boden einer geräumigen Flasche mit frischer an Guajak so armer Tinktur, daß diese nur schwach gelb gefärbt erscheint, und schüttelt man die Flüssigkeit lebhaft, die Flasche gegen eine kräftige Mittagssonne haltend, so wird die Tinktur schon nach wenigen Sekunden grün und nach einigen Minuten ziemlich stark blau. Die so gefärbte Harzlösung nimmt nach und nach, wie die durch Ozon gebläute, ihre ursprüngliche Färbung von selbst wieder an, um beim abermaligen Schütteln mit Luft im Sonnenlicht sich wieder zu grünen oder zu bläuen. Setzt man dieses Verfahren etwa eine halbe Stunde hindurch fort, so verliert endlich die Guajaktinktur das Vermögen, unter dem gleichzeitigen Einfluß der Luft und des Lichtes sich merklich zu grünen oder zu bläuen; es kann indessen eine so beschaffene Harzlösung immer noch durch Chlor, Brom, Jod, Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. gebläut werden. Läßt man aber diese Tinktur noch einige Stunden länger der Einwirkung der Luft und des Sonnenlichtes ausgesetzt, indem die Flüssigkeit häufig geschüttelt wird, so geht deren Fähigkeit, durch irgend ein Mittel sich bläuen zu lassen, völlig verloren, und verhält sich eine solche Tinktur in jeder Beziehung ganz so, wie diejenige Harzlösung, deren Bläungsvermögen durch Ozon zerstört worden. Lufttrockne von Guajakharz durchdrungene Papierstreifen der gleichzeitigen Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes und der Luft ausgesetzt, grünen sich bekanntlich anfangs, werden aber bei kräftiger Sonne im Laufe einiger Tage schmutzig gelb. Ist letztere Färbung eingetreten, so bläuen sich die Streifen weder in ozon- noch chlorhaltiger Luft; auch läßt sich die Guajaktinktur, welche man bei Behandlung solchen harzhaltigen Papiers mit Weingeist erhält, weder durch Ozon, Mangansuperoxyd, noch irgend ein anderes Mittel bläuen. Es verdient hiernach bemerkt zu werden, daß besagte schmutzig gelbe Streifen in stark ozonisirter Luft nach und nach weiß werden.

3. Schüttelt man in gehöriger Menge und lange genug fein zertheiltes Bleisuperoxyd mit frisch bereiteter Guajaktinktur,

tinktur, so erleidet letztere eine Veränderung ganz gleich derjenigen, welche das Ozon oder die atmosphärische Luft in besagter Harzlösung verursacht, und ist eine so behandelte Tinktur durchaus unfähig, sich durch irgend ein Mittel wieder bläuen zu lassen.

4. Chlor- oder bromhaltige Luft wirkt auf die frische Guajak-tinktur ganz so ein, wie dieß die ozonisirte Luft thut, ebenso das wässrige Chlor oder Brom. Läßt man anfänglich nur einige Tropfen der einen oder der andern dieser Flüssigkeiten in die Tinktur unter Schütteln fallen, und wartet man ab, bis die eingetretene Bläuung wieder verschwunden, so wird beim Zufügen neuen Chlorwassers eine abermalige Bläuung erfolgen, um wieder zu verschwinden. So fortgefahren, wird man bald dahin gelangen, daß neue Zuthaten von Chlor- oder Bromwasser keine Bläuung der Harzlösung verursachen. Daß auch lufttrockene, von Guajakharz durchdrungene Papierstreifen in chlor- oder bromhaltiger Luft sich anfänglich bläuen, dann gelb werden, ist bekannt, vielleicht aber nicht die Thatsache, daß solche gelbe Streifen in eine Ozonatmosphäre sich völlig ausbleichen.

5. Obgleich im Ganzen genommen das Jod ähnlich dem Ozon, Chlor, Brom und den Superoxyden auf die Guajak-tinktur einwirkt, so zeigt es doch einige Eigenthümlichkeiten, die der Erwähnung verdienen.

Tröpfelt man unter Schütteln geistige Jodlösung in frische Guajak-tinktur, so färbt sich diese sofort tief blau, um aber, wie anderwärts schon bemerkt, von selbst sich wieder zu entbläuen. Bei weiterem Zutropfen von Jodtinktur in die freiwillig entbläute Harzlösung färbt sich letztere aufs Neue blau, um abermals wieder braungelb zu werden. So fortfahrend kommt man endlich auf einen Punkt, wo die Guajak-tinktur von der Jodlösung nicht mehr gebläut wird. Eine solche Tinktur besitzt aber immer noch die Eigenschaft, durch Chlor, Brom, Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. sich bläuen, wie auch, wenn mit Wasser vermischt, ein blaues Harz fallen zu lassen, während die Guajak-tinktur, die mit

Chlor, Brom, Ozon u. s. w. so lange behandelt worden, bis sie sich durch diese Stoffe nicht mehr bläuen läßt, ihr Bläuungsvermögen völlig eingebüßt hat und durch Vermischen mit Wasser ein gelblich weißes Harz anstatt eines blauen liefert. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, daß die besagte mit Jod behandelte Guajak-tinktur schon nach einigen Stunden die erwähnte Eigenschaft verliert und sich dann wie eine mit Chlor u. s. w. behandelte verhält.

Aus der oben angeführten Thatsache, daß der Guajak-tinktur das Vermögen, sich bläuen zu lassen, durch Ozon, Luft u. s. w. entzogen werden kann, glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, daß die freiwillige Entbläuung besagter Harzlösung darin ihren Grund habe, daß der chemisch erregte Sauerstoff des in ihr enthaltenen blauen Harzes nur kurze Zeit als solcher mit dem Guajak verbunden bleiben kann und dieser Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei und unter 0° auf die oxydirbaren Bestandtheile des Harzes langsam einwirkt, dem Letztern wahrscheinlich Wasserstoff, vielleicht auch Kohlenstoff entziehend und dadurch die ursprüngliche chemische Zusammensetzung des Guajaks verändernd. Eine derartige freiwillige Veränderung des blauen Harzes findet nur dann statt, wenn dieses in irgend einer Flüssigkeit (Weingeist, Holzgeist, Aether) gelöst ist. Das feste blaue Guajak bleibt allem Anschein nach bei gewöhnlicher Temperatur und in der Dunkelheit unverändert; denn das mit Hülfe des Wassers aus der durch Mangansuperoxyd u. s. w. gebläuten Guajak-tinktur gefällte Harz behält seine blaue Färbung bei, ebenso die guajakhaltigen Papierstreifen, welche man durch ozonisirte Luft gebläut.

Auch in der erwähnten Beziehung zeigt die wässrige Jodstärke (siehe Heft No. 4. 1848 dieser Annalen) einige Uebereinstimmung mit der gebläuten Guajak-tinktur. Setzt man jene der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes aus, so entbläut sie sich rasch und es wird deren blaue Färbung wieder hergestellt durch Ozon u. s. w. Bewerkstelligt man in angegebener Weise die Entbläuung und

Bläuung der wässrigen Jodstärke zu wiederholten Malen, so gelangt man dahin, daß die durch das Licht entfärbte Flüssigkeit bei neuer Behandlung mit Ozon u. s. w. nicht mehr blau, sondern roth wird, was zu beweisen scheint, daß die Stärke in Folge der wiederholten Bläuungen und Entbläuungen eine chemische Veränderung erleidet.

Bei diesem Anlaß will ich noch einige Thatsachen mittheilen, welche sich auf die Entbläuung sowohl der Guajaktinktur als des festen blauen Harzes beziehen. In meiner letzten Abhandlung über das Guajakharz ist angegeben, daß einige Stunden vergehen, bis die durch Mangansuperoxyd auf das Tiefste gebläute Guajaktinktur freiwillig ihre ursprüngliche Färbung wieder angenommen. Ein solches Verhalten zeigt die Tinktur bei gewöhnlicher Temperatur; wird aber die noch so stark gebläute Harzlösung bis zum Sieden erhitzt, so verliert sie ihre Färbung schon in wenigen Minuten. Wie bereits oben bemerkt, verändert sich das feste blaue Harz bei gewöhnlicher Temperatur und im Schatten nicht merklich, schnell aber beim Siedpunkte des Wassers. Legt man trockene von Guajak durchdrungene und durch Ozon gebläute Papierstreifen in siedendes Wasser, so verschwindet die blaue Farbe in wenigen Minuten vollkommen, und ganz so verhält sich Papier, das durch gebläute Guajaktinktur gefärbt und schnell trocken gemacht worden. Natürlich bläuen sich die so nur einmal entfärbten Streifen wieder in eine Ozonatmosphäre. Fällt man mit Hülfe des Wassers aus gebläuter Guajaktinktur das Harz aus und erhitzt das Ganze bis zum Sieden, so verliert das blaue Harz seine Farbe sehr rasch und wird gelblich weiß.

Nachträglich muß ich noch eine Anzahl Substanzen erwähnen, die in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzen, die frische Guajaktinktur zu bläuen.

1. Eisenchlorid. Mischt man auch nur eine kleine Menge der wässrigen Lösung dieses Salzes mit besagter Tinktur, so färbt sich letztere plötzlich und auf das Prachtvollste blau, sie behält aber diese Färbung nur sehr kurze Zeit

bei und geht durch Grün in Gelbbraun über, ganz so, als wäre die Tinktur mit Chlor oder Brom behandelt worden.

2. Sehr stark und augenblicklich bläuernd wirkt das rothe in Wasser gelöste Kaliumeisencyanid auf die Tinktur, wobei aber zu bemerken ist, daß die blaue Färbung verhältnißmäßig lange andauert.

3. Kupferchlorid verhält sich wie Eisenchlorid.

4. Fein zertheiltes Quecksilberoxyd, mit Guajaktinktur geschüttelt, färbt diese schon bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl etwas langsam, blau, welche Färbung ziemlich lange anhält.

5. Das Silberoxyd färbt beim Schütteln die Tinktur rasch und auf das Tiefste blau, welche Färbung sich längere Zeit (wie die durch Blei- oder Mangansuperoxyd veranlafte) erhält. Auch die Silbersalze bläuen die Tinktur, und es zeichnet sich in dieser Beziehung ganz besonders das essigsaure Silberoxyd aus, welches im festen Zustande, mit der Harzlösung geschüttelt, diese auf das stärkste bläut. Kaum werde ich nöthig haben zu bemerken, daß sich unter diesen Umständen sofort metallisches Silber ausscheidet.

6. Die Lösungen des doppelt chromsauren und sogenannten übermangansauren Kalis bläuen die Guajaktinktur gerade so, wie dieß die wäsrigen Säuren der genannten Salze thun.

Ich kann nicht umhin, bei diesem Anlaß noch einmal auf die Aehnlichkeit des Verhaltens zurück zu kommen, welches die in Wasser gelöste und mit etwas Jodkalium versetzte Stärke oder auch der Jodkaliumkleister mit der frischen Guajaktinktur zeigt, und welche Aehnlichkeit darin besteht, daß durchschnittlich diejenigen Substanzen, welche die ersteren bläuen, es auch wieder sind, welche die Guajaktinktur blau färben. In dieser Beziehung erwähne ich zuerst des Eisenchlorids, dessen Lösung den Jodkaliumkleister augenblicklich blauschwarz färbt und die in Wasser gelöste jodkaliumhaltige Stärke ziemlich rasch auf das tiefste bläut. Dieses Verhalten beweist, daß das Eisenchlorid aus dem Jodkalium Jod abscheidet, und ich habe

mich überzeugt, daß beim Zusammenbringen concentrirter Jodkaliumlösung mit starker Eisenchloridlösung Jod in Pulverform reichlich gefällt wird, wahrscheinlich unter Ueberführung des Eisenchlorids in Chlorür und Bildung von Chlorkalium. Daß das Kupferchlorid den Jodkaliumkleister schwarzblau färbt, bedarf wohl kaum ausdrücklicher Erwähnung, da man weiß, daß jenes Kupfersalz durch Jodkalium in Kupferchlorür verwandelt wird, unter Bildung von Chlorkalium und Ausscheidung von Jod. Weniger bekannt, vielleicht neu, dürfte die Thatsache seyn, daß die wäßrige Lösung des übermangansäuren Kalis ihre prachtvoll rothe Färbung augenblicklich beim Vermischen mit Jodkaliumlösung verliert, wobei braunes Manganoxyd gefällt und Jod in Freiheit gesetzt wird. Die gleiche Zersetzung erleidet die wäßrige Uebermangansäure durch Jodkalium, woher es kommt, daß die freie Säure, wie deren Salze den Jodkaliumkleister bläuen.

III. *Ueber einige chemischen Wirkungen der Kartoffel; von C. F. Schoenbein.*

Schon vor geraumer Zeit machten Taddei, Blanche und andere Chemiker die interessante Beobachtung, daß beim Auftröpfeln der frischen Guajaktinktur auf die Scheiben der frischen Wurzeln oder Knollen mancher Pflanzen diese Flüssigkeit sich bläue, hierzu aber noch der Zutritt der atmosphärischen Luft erforderlich sey. Wenn es auch schon an und für sich höchst wahrscheinlich ist, daß die chemische Ursache besagter Bläuung immer dieselbe sey, in welcher Weise diese Färbung nur immer bewerkstelligt werden mag, so wollte ich mir hierüber doch noch durch Versuche Gewissheit verschaffen und bediente mich zum Behufe der Bläuung der Tinktur der frischen Kartoffel. Obwohl nach

meinen Erfahrungen durch die ganze Kartoffel hindurch die Substanz verbreitet ist, welche das Vermögen besitzt, die Guajaklösung zu bläuen, so ist dieselbe doch sehr ungleich vertheilt und findet sich am reichlichsten an der Innenseite der Haut vor. Man wird sich von der Richtigkeit dieser Angabe sofort überzeugen, wenn man eine rohe ungeschälte Kartoffel (ich bediente mich bei meinen Versuchen der rothhäutigen Art) quer durchschneidet und die Schnittfläche mit frischer Guajaktinktur bestreicht. Die Bläuung erfolgt augenblicklich und am tiefsten an den Rändern und kommt erst etwas später und wieder stark auf den weiter einwärts gelegenen Stellen zum Vorschein. Ich habe ferner bemerkt, daß die Stellen der Kartoffeln, an denen sich die sogenannten Augen oder Keime befinden, durch ein besonders starkes Bläuungsvermögen sich auszeichnen. Schnittflächen dagegen, die vollkommen gleichartig und farblos sind, bläuen die Tinktur am langsamsten, so daß bisweilen Minuten vergehen, ehe die Färbung an ihnen eintritt. Beifügen muß ich hier noch die Bemerkung, daß auch die im Keller ausgewachsenen Kartoffelkeime in ziemlich hohem Grade das Vermögen besitzen, die Guajaktinktur zu bläuen. Gesotene Kartoffeln haben in allen ihren Theilen dieses Vermögen gänzlich verloren.

Um mir die Guajaktinktur in größerer Menge mit Hülfe der Kartoffeln zu bläuen, bediente ich mich der möglichst dünnen und frisch abgenommenen Schalen dieser Frucht, welche in eine Flasche gebracht und mit etwas frischer Tinktur übergossen wurden. Unter Schütteln färbte sich letztere beinahe eben so schnell blau, als wäre sie mit Mangansuperoxyd behandelt worden. Die so gebläute Harzlösung zeigt alle die Eigenschaften, welche die durch Braunstein u. s. w. gefärbte besitzt; es vergehen einige Stunden, bevor sie bei gewöhnlicher Temperatur ihre ursprüngliche Färbung völlig wieder angenommen, aber nur einige Minuten, bis sie bei der Siedhitze entbläut ist; durch Schütteln mit fein zertheiltem Phosphor, Eisen, Zinn, Schwefelwasserstoff, schwefligte Säuren u. s. w. wird ihre blaue

Färbung rasch zerstört; auch wird es kaum der Angabe bedürfen, daß unsere blaue Tinktur mit Wasser vermischt ein blaues Harz fallen läßt. Diese Thatsachen lassen wohl keinen Zweifel darüber übrig, daß die durch Kartoffelschalen gebläute Tinktur nicht von derjenigen sich unterscheidet, welche durch Braunstein, Bleisuperoxyd, Ozon u. s. w. gebläut worden.

Es ist von mir zu wiederholten Malen bemerkt worden, daß diejenigen Substanzen, welche die Guajaktinktur bläuen, es durchschnittlich auch wieder sind, welche aus dem Jodkalium Jod abscheiden, wie z. B. das Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. Diefes ist nun auch der Fall mit der rohen Kartoffel. Legt man auf eine frische Kartoffelscheibe ein Stückchen Jodkaliums, letzteres etwas befeuchtet, so bemerkt man da, wo dieses Salz aufliegt, einen Flecken entstehen, der immer größer wird und nach einiger Zeit tief schwarzblau erscheint. Diese Färbung rührt von gebildeter Jodstärke her, wie diefs der Augenschein schon zeigt und durch die Thatsache außer Zweifel gestellt wird, daß besagter Flecken in schwefligsaurem Gase wieder verschwindet. Ich darf nicht unterlassen beizufügen, daß besagte Färbung da, wo ein Keim sich befindet, viel rascher erfolgt, als auf andern Stellen der Kartoffelscheibe. Man sieht hieraus, daß es sich mit der Zersetzung des Jodkaliums durch die Kartoffel gerade so verhält, wie mit der Bläuung der Guajaktinktur: da wo letztere am raschesten und tiefsten gefärbt wird, da scheidet sich auch am ehesten und reichlichsten Jod aus dem Jodkalium ab. Hieraus darf man wohl schliessen, daß die Bläuung der Guajaktinktur und die Zersetzung des Jodkaliums in der Kartoffel durch die gleiche Ursache bewerkstelligt wird, wie diefs auch mit dem Ozon der Fall ist, welches die genannte Tinktur bläut und das Jodkalium unter Abscheidung von Jod zerlegt. Daß die gesottene Kartoffel letzteres Salz eben so wenig zersetzt, als sie die Guajaklösung bläut, werde ich kaum ausdrücklich zu sagen brauchen.

Es fragt sich nun: wie die Guajaktinktur durch die Kar-

toffel gebläut werde. Mir scheinen nur zwei Erklärungsweisen möglich zu seyn. Entweder enthält die rohe Kartoffel eine Substanz, welche, ähnlich den normalen Superoxyden, dem Ozon u. s. w., oder dem gebläuten Guajak selbst chemisch erregten Sauerstoff zum Bestandtheil hat und diesen (in Form von Wasserstoffsuperoxyd?) an das im Weingeist gelöste Harz abtritt. Oder aber, es ist in der Kartoffel eine Materie vorhanden, welche auf den atmosphärischen Sauerstoff so einwirkt, wie dieß das fein zertheilte Platin thut, das nach meinen Erfahrungen in der Luft ebenfalls die Guajaktinktur bläut, Jodkalium zerlegt u. s. w.

Hat die Angabe Taddei's und anderer Chemiker Grund, gemäß welcher zur Bläuung der Guajaktinktur neben gewissen organischen Substanzen auch noch die Gegenwart der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffs nothwendig ist, eine Angabe, deren Richtigkeit ich selbst nicht geprüft habe, so würde meines Bedünkens diese Thatsache entschieden zu Gunsten der zweiten Ansicht sprechen und in hohem Grade es wahrscheinlich machen, daß gewisse organische Materien das Vermögen besitzen, den Sauerstoff in ähnlicher Weise zu oxylysiren, wie dieß unter gegebenen Umständen der Phosphor, das Platin und die Elektrizität thut. Nach meinem Dafürhalten würde diese Oxylyse dadurch bewerkstelligt, daß die Guajak bläuenden und Jodkalium zersetzenden organischen Materien den atmosphärischen Sauerstoff bestimmten (analog der Wirkungsweise des Phosphors) mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon sich zu verbinden; Berzelius dürfte geneigt seyn anzunehmen, daß besagte organische Substanzen eine durch katalytische Thätigkeit Allotropification des gewöhnlichen Sauerstoffs verursachen. Sehen wir von allem Hypothetischen ab, so ist gewiß, daß die frische Kartoffel und noch viele andere Pflanzengebilde Materien enthalten, welche in Berührung mit Luft und Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur Oxydationserscheinungen veranlassen, welche ohne die Vermittelung besagter Materien unter sonst glei-

chen Umständen nicht stattfinden würden. Nenne man nun diese merkwürdige Eigenschaft katalytische Thätigkeit oder wie nur immer, so ist sie von einer solchen Art, daß sie im hohen Grade verdient, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Pflanzenphysiologen auf sich zu ziehen. Da wohl kaum anzunehmen ist, daß die Natur eine so merkwürdige Materie in so viele Pflanzengebilde zwecklos gelegt habe, so darf man auch vermuthen, daß dieselbe vorhanden sey, um gewisse chemische Verrichtungen zu vollziehen und vielleicht gerade bei der Keimung eine physiologisch-chemische Rolle zu spielen.

Wie dem aber auch seyn möge, gern wird man zugeben, daß dem Chemiker jede neue Thatsache willkommen seyn möchte, welche auch nur entfernt verspricht, auf das so dicke Dunkel, welches immer noch auf so manchen Gebieten der unorganischen und organischen Chemie liegt, einiges erhellende Licht zu werfen. Deshalb wünsche ich auch sehr, daß voranstehenden Angaben einige Beachtung zu Theil werde, namentlich auch von Seite der Pflanzenphysiologen, und dieselben Anlaß zu weiteren Untersuchungen geben. Da das Vorhandenseyn des besprochenen oxydirenden Vermögens mit Hülfe der frischen Guajak tinktur so leicht ermittelt werden kann, so wäre zu wünschen, daß damit zu allernächst über die Verbreitung der mit diesem Vermögen begabten organischen Materien in den Pflanzengebilden zahlreiche Versuche angestellt werden.

Basel im Mai 1848.

IV. *Das Ozon als Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken;* *von C. F. Schoenbein.*

An der Seine pflegt man wissenschaftlichen Arbeiten des Auslandes wenig Aufmerksamkeit zu schenken, wenn die-

selben nicht von der ungewöhnlichsten Art oder durch die daselbst bestehende gelehrte Zunft eingeführt sind. So haben die dortigen Chemiker bis jetzt vom Ozon, das doch nicht ohne alles Interesse ist, kaum dem Namen nach Kenntniss genommen, geschweige Versuche darüber angestellt, woher es kommt, dass sie zuweilen den Phosphordämpfen gewisse Wirkungen zuschreiben, von denen wir auf das Bestimmteste wissen, dass sie vom (durch den Phosphor erzeugten) Ozon herrühren. Frischerdings begeht Herr Cotterau diesen Fehler dadurch, dass er den genannten Dämpfen das Vermögen beimisst, Arsen- und Antimonflecke zum Verschwinden zu bringen, und indem dies bei den erstern viel rascher, als bei den letztern geschieht, benutzt der französische Gelehrte sinnreich genug dieses Verhalten als ein Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken. Schon vor Jahren habe ich gezeigt, dass die meisten Metalle, namentlich aber das gepulverte Arsen und Antimon beim Schütteln das auf chemischem und Volta'schem Wege erzeugte Ozon rasch zerstören und hierbei oxydirt werden. Aus dieser Thatsache folgt mit Sicherheit, dass auch Arsen- und Antimonflecke in ozonisirter Luft verschwinden müssen, indem unter diesen Umständen das Arsen¹⁾ in Arsensäure, das Antimon in Antimonsäurehydrat verwandelt wird, und zwar ersteres seiner viel gröfseren Oxydirbarkeit halber merklich rascher, als das letztere. Da nun bekanntermassen der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft immer Ozon erzeugt, so kommt natürlich dieses mächtig oxydirende Agens auch bei dem Cotterau'schen Verfahren zum Vorschein, und war in der That diese Materie die einzige Ursache der von dem genannten Chemiker beobachteten Wirkung. Folgende Angaben werden die Richtigkeit dieser Behauptung aufser Zweifel stellen.

Um eine lange Glasröhre wurden mit Hülfe des Marsh-

1) Es verdient hier der Umstand hervorgehoben zu werden, dass wie in so vielen andern Beziehungen Ozon und das gewöhnliche Wasserstoffsperoxyd auch darin sich gleichen, dass beide schon in der Kälte das Arsen und die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiren.

schen Apparates abwechselnd Ringe von Arsen und Antimon gelegt, und es wurde dieselbe dann in einen grossen Ballon gestellt, dessen Luftgehalt vorher in bekannter Weise möglichst stark ozonisirt, der hiefür gebrauchte Phosphor entfernt und das Gefäss rein gespült worden war. Schon nach 15 Minuten waren alle Arsenringe vollständig verschwunden, während diejenigen des Antimons noch keine merkliche Veränderung erlitten hatten. Zwei Röhren, die eine mit Arsen-, die andere mit Antimonringen umgeben und gleichzeitig in eine Ozonatmosphäre gestellt, führten zu dem gleichen Ergebniss, d. h. erstere Ringe waren schon nach einer Viertelstunde verschwunden, während die letztern noch kaum angegriffen erschienen.

Was die Schnelligkeit der Einwirkung des Ozons auf die Antimonflecke betrifft, so hängt dieselbe nach meinen Erfahrungen wesentlich von deren Zusammenhangszustand ab: je lockerer dieser, um so schneller erfolgt die Oxydation des Metalles, alle übrigen Umstände sonst gleich. Sind die Ringe oder Flecke stark glänzend, ist also ihre metallische Masse innig zusammenhängend, so vergehen, selbst bei Anwendung möglichst stark ozonisirter Luft, manche Tage, ja Wochen, bis die Ringe vollkommen weifs geworden sind, d. h. das Antimon gänzlich zu Antimonsäurehydrat oxydirt ist. Anders aber verhalten sich die besagten Flecke, wenn sie ein mattes Aussehen haben, d. h. das dieselben bildende Metall im zertheilten oder aufgelockerten Zustande sich befindet, in welcher Beschaffenheit die Antimonflecke bisweilen, namentlich bei Anwendung kleiner Flammen, erhalten werden. Sind diese Flecke sehr rauh und völlig glanzlos, so verwandeln sie sich in möglichst stark ozonisirter Luft schon im Laufe einer halben Stunde in Antimonsäure, je weiter sie sich aber von diesem lockern Zustande entfernen, desto mehr Zeit ist zu ihrer völligen Oxydation, d. h. zu ihrem Verschwinden, erforderlich, eine Sache, die sich eigentlich von selbst versteht.

Um vollkommen sicher zu seyn, dass nicht der dampf-

förmige Phosphor als solcher, sondern das unter seiner Vermittelung erzeugte Ozon es ist, welches die besagten Metallflecke zum Verschwinden bringt, braucht man nur den Phosphor unter Umständen zu versetzen, unter welchen die Erzeugung des Ozons nicht stattfindet, wohl aber jener Körper verdampfen kann. Meine frühern Versuche haben dargethan, dafs in vollkommen trockener, oder in feuchter aber mit Aetherdampf oder ölbildendem Gase beladener atmosphärischer Luft, oder in reinem Sauerstoffgas der Phosphor auch keine Spur Ozones erzeugt, obgleich die erwähnten Gase mit Phosphordampf sich beladen. Ich habe mich nun vielfach überzeugt, dafs Arsen- oder Antimonflecke in Gefäße gebracht, welche die angeführten Gase nebst Phosphor enthalten, durchaus nicht verschwinden, wie lange man sie auch unter solchen Umständen verbleiben läfst. Einige Tropfen Aethers in eine grofse lufthaltige Flasche gegossen, in der ein Phosphorstück liegt, reichen hin, um ein solches verneinendes Ergebnifs zu liefern.

Die Thatsache, dafs die Arsenflecke in ozonhaltigem Sauerstoff, der auf elektrolytischem Wege dargestellt worden, gerade so unter Bildung von Arsensäure verschwinden, wie in Luft, die man mit Hülfe des Phosphors ozonisirt hat, während der gewöhnliche Sauerstoff oder die gewöhnliche Luft nicht merklich auf diese Flecke einwirkt, liefert einen weitem Beweis für die Richtigkeit der Behauptung, dafs der Phosphor als solcher nichts mit dem Verschwinden der Arsenflecke zu thun hat und diese Wirkung einzig und allein durch das Ozon hervorgebracht wird.

Obwohl ich den Versuch noch nicht angestellt, so zweifle ich doch keinen Augenblick, dafs reiner Sauerstoff, durch Funkenelektricität ozonisirt, dünne Arsenflecke zum raschen Verschwinden bringen, viel langsamer aber auf diejenigen des Antimons wirken würde. Ich habe mich aber auf das Bestimmteste und zu wiederholten Malen überzeugt, dafs das Ozon, welches beim sogenannten Ausströmen der Elektricität aus Spitzen in die atmosphärische Luft sich erzeugt, die Arsenflecke, unter Zurücklassung von Arsen-

säure, ziemlich rasch zerstört, viel langsamer aber die spiegelnden Antimonflecke angreift. Nichts ist leichter als die Anstellung dieses Versuches. Man erzeuge in bekannter Weise auf einem möglichst glatten Porzellanstück zwei möglichst gleiche Flecke von hinreichender Deutlichkeit, den einen von Arsen, den andern von Antimon, und halte dieselben nahe vor eine etwas stumpfe Metallspitze, aus welcher man lebhaft Elektrizität strömen läßt. Bald wird man unter diesen Umständen eine Verminderung des Arsenfleckes bemerken und nach 10—12 Minuten wird derselbe gänzlich verschwunden seyn, falls er sehr dünn gewesen.

Die Stelle des verschwundenen Arsenfleckes röthet stark und augenblicklich Lackmuspapier und verursacht auf der Zunge einen scharf sauren Geschmack, was von dort erzeugter Arsensäure herrührt. Ich werde kaum zu sagen brauchen, daß der Antimonfleck noch nicht angegriffen erscheint, während derjenige des Arsens schon vollständig verschwunden ist.

Aus Gründen, die hier nicht näher auseinander gesetzt zu werden brauchen, stehe ich nicht an, das eben erwähnte Verschwinden des Arsenfleckes vorzugsweise der oxydierenden Wirkung des unter elektrischem Einflusse in der atmosphärischen Luft entstehenden Ozones zuzuschreiben, obwohl damit nicht in Abrede gestellt seyn soll, daß an dieser Oxydationswirkung auch die Spuren von Salpetersäure, welche sich gleichzeitig mit dem Ozon erzeugen, einen kleinen Theil haben mögen.

Schließlich nur noch eine Bemerkung über das Ozon als Mittel zu dem in der Aufschrift dieser Abhandlung bezeichneten Zwecke. Gäbe es nicht einfachere und schneller zum Ziele führende Mittel, die Arsen- von den Antimonflecken zu unterscheiden, als dasjenige ist, welches uns das Ozon bietet, so würden wir sicherlich vom letzteren Gebrauch machen. Da aber derartige Mittel vorhanden sind, so dürfte man sich kaum des Ozens bedienen, wenigstens nicht allgemein. Wollte man diess dennoch thun, so müßte Folgendes beachtet werden:

1. Selbst die glänzendsten Arsenflecke verschwinden in möglichst stark ozonisirter Luft schon nach wenigen Minuten, während gleich beschaffene Antimonflecke hiezu viele Tage bedürfen.

2. Die Arsenflecke verschwinden unter dem Einflusse des Ozons vollständig, während die des Antimons weifs werden.

3. An die Stelle der verschwundenen Arsenflecke tritt eine farblose Hülle (Arsensäure), welche scharf sauer schmeckt und Lackmuspapier stark und augenblicklich rüthet, während an der Stelle der verschwundenen Antimonflecke diese Wirkungen nicht hervorgebracht werden.

Basel im Mai 1848.

V. *Eine Angabe über das freiwillige Erblassen der Manganschrift; von C. F. Schoenbein.*

Die gelbbraune Färbung der Schrift, welche man erhält, wenn mit Mangansulfatlösung beschriebenes Papier der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt wird, ist nach den von mir gemachten Erfahrungen nicht beständig: sie erbläst nach und nach und verschwindet mit der Zeit so vollständig, dafs das beschriebene Papier endlich wieder vollkommen weifs erscheint. Hat man eine derartige Schrift oder Zeichnung nur schwach entwickelt, dadurch nämlich, dafs man ozonisirte Luft nur kurze Zeit auf das beschriebene oder überzeichnete Papier einwirken liefs, doch so, dafs Schrift oder Zeichnung noch bemerklich war, und überläfst man ein solches Papier sich selbst, so sieht man von jenem schon nach wenigen Wochen beinahe nichts mehr. Im September vorigen Jahres überschrieb ich einen Bogen mit der erwähnten Manganlösung und liefs denselben in einer Ozonatmosphäre so lange hängen, bis die Schrift merklich stark hervorgetreten, jedoch mehr gelb als braun war, und

nun legte ich den Bogen in meinen Arbeitstisch. Vor wenigen Tagen nahm ich jenen wieder zur Hand und fand ihn so völlig weifs, dafs von der Schrift auch nicht die geringste Spur mehr wahrgenommen werden konnte. Brachte ich den so beschaffenen Bogen in ozonisirte Luft, so kam die frühere Schrift wieder vollkommen zum Vorschein. Manganschrift zu gleicher Zeit gemacht, aber merklich stärker, d. h. bis zur braunen Färbung entwickelt, ist zur Stunde immer noch deutlich, obwohl etwas blasser geworden. Vielleicht werden Jahre vergehen, bis dieselbe vollständig verschwunden ist.

Ueber die nächste Ursache des freiwilligen und langsamen Verschwindens der Manganschrift weifs ich nichts Bestimmtes anzugeben; es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dafs dasselbe auf einer allmäligen Desoxydation des Mangansuperoxydes beruht, welches die färbende Substanz besagter Schrift ausmacht. Mir scheint es wahrscheinlich zu seyn, dafs die Papiermasse nach und nach desoxydirend auf das Superoxyd einwirkt und die auf der Stelle der Manganschrift befindliche und vom angewendeten Sulfat herrührende Schwefelsäure mit dem dort entstandenen Manganoxydul sich wieder zu farblosem Sulfat sich vereinigt. Aus diesem Salz wird bei wiederholter Einwirkung des Ozons abermals Schwefelsäure ausgeschieden unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat, weshalb eben die freiwillig erloschene Manganschrift in ozonisirter Luft wieder zum Vorschein kommt.

Basel den 12. Mai 1848.

**VI. Ueber die Erzeugung des Ozons durch
Phosphor in reinem Sauerstoffgas;
von C. F. Schoenbein.**

Dafs in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit, sollte dasselbe auch noch so reichlich mit Wasserdampf be-

laden seyn, der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur kein Ozon erzeugt und unter diesen Umständen kein Sauerstoff verschluckt, also auch keine Phosphorsäure gebildet wird, ist von mir schon vor Jahren ermittelt worden. Ich habe es aber versäumt, einige andere hierher gehörige Thatsachen bekannt zu machen, die nicht ohne Interesse sind und welche beweisen, daß unter gegebenen Umständen auch der reine feuchte Sauerstoff in Berührung mit Phosphor reichlich Ozon zu erzeugen vermag. Diese Lücke soll jetzt ausgefüllt werden.

Aus den frühern Erfahrungen der Chemiker ist hinreichend bekannt, daß der Phosphor in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur nicht leuchtet, diess aber in dem gleichen Gase thut, falls es bis auf einen gewissen Grad verdünnt ist. Da nun nach meinen vielfachen Beobachtungen das Leuchten oder die langsame Verbrennung des Phosphors mit der Bildung des Ozons so innig verknüpft ist, daß jene ohne diese nie stattfindet und für mich deshalb auch die beiden unabänderlich sich begleitenden Erscheinungen in dem Verhältnisse von Ursache und Wirkung zu einander stehen, und zwar so, daß die Ozonbildung der langsamen Verbrennung des Phosphors vorangeht, so mußte ich vermuthen, daß auch beim Leuchten dieses Körpers in reinem verdünnten Sauerstoff Ozon zum Vorschein komme. Meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben eine solche Vermuthung vollkommen bestätigt, wie diess aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Bringt man in eine, mit reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit gefüllte Flasche, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, ein Stück Phosphors von reiner Oberfläche in der Weise, daß dasselbe noch etwa zur Hälfte über das Wasser ragt, hängt man dann einen mit Jodkaliumkleister behafteten oder mit Indigolösung gebläuten Papierstreifen in dem Gefäße auf und verschließt man dieses luftdicht, so werden besagte Streifen bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verändern, wie lange sie auch in der Flasche

Flasche hängen mögen; eben so wenig wird das den Phosphor bespülende Wasser sauer werden oder überhaupt irgend eine der bekannten Ozonwirkungen stattfinden. Stellt man aber besagte Flasche mit etwas gelockertem Stöpsel bei gewöhnlicher Temperatur unter die Glocke einer Luftpumpe und verdünnt man deren Luftgehalt, also auch den in der Flasche enthaltenen Sauerstoff, etwa bis zum Vierfachen, so bemerkt man im Dunkeln, daß nun der Phosphor anfängt zu leuchten. Ist aber einmal dieses Phänomen eingetreten, so erscheint auch sofort der Jodkaliumkleister stark blau gefärbt, bleicht sich ziemlich rasch das Indigopapier aus, treten überhaupt alle Ozonwirkungen ein und wird namentlich auch das den Phosphor berührende Wasser schnell sauer.

Eine längst bekannte Thatsache ist es ferner, daß Phosphor in gewöhnlich dichtem Sauerstoffgas leuchtet, wenn dasselbe auch nur schwach erwärmt wird. Bei der innigen Verknüpfung, in welche ich das Leuchten des Phosphors mit der Ozonbildung setze, mußte ich vermuthen, daß unter diesen Umständen ebenfalls Ozon erzeugt werde. Dem ist in der That auch so. Phosphor in eine Flasche gebracht, die mit Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit gefüllt und deren Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, daß aus diesem der Phosphor noch theilweise hervorragt, fängt nach meinen Beobachtungen bei 24° eben zu leuchten an und leuchtet bei 36° schon sehr lebhaft. Befindet sich in einer solchen Flasche ebenfalls ein mit Jodkaliumkleister behafteter Papierstreifen u. s. w., so bleibt derselbe so lange ungefärbt, das Wasser im Gefäß so lange säurelos, als der Phosphor dunkel bleibt; kaum hat aber das Leuchten dieses Körpers in Folge der Erwärmung begonnen, so fängt auch der Kleister an sich zu bläuen, wird das Wasser sauer und treten alle Ozonwirkungen ein. Bei einer Temperatur von 36° ist die Ozonbildung so reichlich, daß schon nach wenigen Sekunden der Jodkaliumkleister tief schwarzblau gefärbt erscheint und überhaupt alle Ozonwirkungen außerst stark ausfallen.

Aus den erwähnten Thatsachen erhellt erstens, daß der Phosphor in gehörig verdünntem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur und in Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit bei etwas erhöhter Temperatur rasch und reichlich Ozon erzeugt, ohne hiezu eines andern Gases zu bedürfen, und zweitens, daß wie in andern Fällen, so auch in den vorliegenden mit dem Eintritt der Ozonbildung das Leuchten und die Säuerung des Phosphors beginnt.

Die Frage, warum der Sauerstoff bis auf einen gewissen Grad verdünnt seyn muß, damit in ihm der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur Ozon zu erzeugen vermag, und warum gewöhnlich dichter Sauerstoff einer gewissen Erwärmung bedarf, um zur Ozonezeugung befähigt zu werden, läßt sich aus den vorhin erwähnten Thatsachen allerdings nicht beantworten; es scheinen indessen dieselben der Vermuthung Raum zu geben, als ob die beschriebene Ozonbildung in irgend einem Zusammenhange mit der Verdampfung des Phosphors stehe.

Aus wohl bekannten physikalischen Gründen muß unter sonst gleichen Umständen die besagte Verdampfung in verdünntem Sauerstoff rascher als im dichtern Gase stattfinden; eben so muß diese Verdampfung unter sonst gleichen Umständen in gewöhnlich dichtem Sauerstoffgas bei höherer Temperatur rascher erfolgen, als dieß bei gewöhnlicher Temperatur geschieht. Würde nun von einer gewissen Schnelligkeit der Phosphorverdampfung auf irgend eine Weise die Ozonbildung bedingt werden, so ließe sich begreifen, wie Verdünnung oder Temperaturerhöhung des gewöhnlichen Sauerstoffgases einen bestimmenden Einfluss auf die Bildung des Ozons auszuüben vermöchte.

Wie kommt es aber, läßt sich fragen, daß in feuchten Gasgemengen von Sauerstoff und Stickstoff, von Sauerstoff und Wasserstoff, von Sauerstoff und Kohlensäure, alle von gleicher und gewöhnlicher Elasticität genommen, der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur Ozon erzeugt, während kein solches in gleich feuchtem, elastischem und gleich erwärmtem Sauerstoffgase auftritt. Man möchte viel-

leicht geneigt seyn anzunehmen, dafs die Verdampfung des Phosphors in allen Gasen von gleicher Elasticität und Temperatur auch mit gleicher Schnelligkeit stattfindet, oder in gleichen Zeiten gleich viel Phosphor verdampfe. Wäre dem so, so dürfte in atmosphärischer Luft z. B. die Verdampfung des Phosphors nicht rascher stattfinden, als in Sauerstoffgas von gleicher Elasticität und Temperatur, und es würde aus der Thatsache, dafs in ersterer der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur Ozon erzeugt und leuchtet, diefs aber in Sauerstoffgas nicht thut, die Folgerung gezogen werden müssen, dafs Ozonbildung und eine gewisse Schnelligkeit der Verdampfung des Phosphors in keinem Zusammenhange stehen. Oder sollte die Annahme ungegründet seyn, dafs der Phosphor in verschiedenen, hinsichtlich ihrer Elasticität und Temperatur aber übereinstimmenden, Gasen gleich rasch verdampfe, und verhalten sich vielleicht verschiedenartige Gase gegen Phosphor verschieden, so dafs dieser Körper, unter sonst gleichen Umständen, in dem einen rascher verdunstet, als im andern? Meines Wissens sind über diesen Gegenstand noch keine genauen vergleichenden Versuche angestellt worden und ich selbst habe diefs auch nicht gethan; indessen scheinen folgende Thatsachen eher für als gegen die letzt geäußerte Vermuthung zu sprechen.

Führt man in Flaschen mit reinstem Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäuregas gefüllt, Phosphorstangen von reiner Oberfläche ein und läßt man letztere auch nur kurze Zeit in den besagten Luftarten verweilen, so bemerkt man an ihnen einen starken Phosphorgeruch, was auf mittelbare Weise wenigstens die Anwesenheit von verhältnißmäfsig viel Phosphordampf anzuzeigen scheint. (Siehe den Aufsatz über den Geruch des Phosphors S. 377.) Sind die erwähnten Flaschen luftdicht verschlossen und die darin enthaltenen Gase völlig sauerstofffrei, so bleiben sie vollkommen durchsichtig und nebelfrei, öffnet man sie aber einen Augenblick, so dafs ein wenig Luft eingeführt wird, oder läßt man einige Blasen Sauerstoffgases in sie treten, so erfüllen sich

augenblicklich die Gefäße mit weißen dicken Nebeln, und stellt man den Versuch im Dunkeln an, so bemerkt man beim Eintritt der Luft oder des Sauerstoffs in den Flaschen eine leichte gelbe Flamme. Diese weiße Nebel sind wohl nichts anderes als phosphorige Säure, welche sich beim Zusammentreffen des unsichtbaren Phosphordampfes mit Sauerstoff bildet.

Aus der Reichlichkeit der unter den angegebenen Umständen sich bildenden weißen Nebel läßt sich daher auch auf die Stärke der Beladung einer Luftart mit Phosphordampf ein Schluss ziehen. Bei der Vergleichung der drei vorhin genannten Gasarten schien es mir, als ob der Wasserstoff, einige Zeit mit Phosphor zusammen gelassen, bei seiner Vermischung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas die weißen Nebel reichlicher erzeugte, als dies ein gleiches Volumen Stickgases that, das gleich lange und unter denselben Umständen mit Phosphor in Berührung gestanden hatte. Kohlensaures Gas schien dem Stickgas ebenso nachzustehen, als dieses dem Wasserstoff. Nach dieser rohen Abschätzung zu urtheilen, würde somit der Phosphor im Wasserstoffgas am raschesten, weniger schnell im Stickgas und noch langsamer im Kohlensäuregas verdampfen, obgleich im Ganzen genommen die Phosphorverdampfung in allen drei Gasen rasch stattfindet. Diese gleichen Gase sind es aber auch, welche, in hinreichender Menge mit Sauerstoff vermengt und mit Wasserdampf beladen, die Ozonbildung, das Leuchten und die langsame Verbrennung des Phosphors veranlassen, und es ist eine weitere sehr bemerkenswerthe Thatsache, daß unter sonst gleichen Umständen, in feuchtem sauerstoffhaltigen Wasserstoff, die Ozonbildung ungleich rascher stattfindet, als in sauerstoffhaltigem Stickgas. Die Ozoneerzeugung geht in dem ersterwähnten Gasgemeng schon bei gewöhnlicher Temperatur so rasch vor sich, daß in Folge der lebhaften Oxydation des Phosphors, bewerkstelligt durch das reichlich um ihn auftretende Ozon, jener Körper in rasche Verbrennung geräth und hiedurch natürlich das Knallgas ebenfalls zur Verbrennung bestimmt

wird. Der Versuch, mit sauerstoffhaltigem Wasserstoffgas und Phosphor das Ozon zu erzeugen, ist daher gefährlich und muß mit geeigneter Vorsicht angestellt werden.

Was das reine Sauerstoffgas von gewöhnlicher Elasticität betrifft, so scheint in demselben der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur um sehr viel langsamer zu verdampfen, als er es in einem der vorhin genannten drei Gase thut; denn läßt man in solchem Sauerstoff unter sonst möglichst gleichen Umständen, gerade so lange als in Wasserstoff, Stickgas und Kohlensäure, Phosphor verweilen, so wird dieser Sauerstoff kaum riechen und mit atmosphärischer Luft vermengt, so gut als keine der erwähnten weißen Nebel erzeugen. Wenn nun wirklich die erwähnten Thatsachen zu der Annahme berechtigen sollten, daß in Wasserstoff, Stickgas und Kohlensäuregas von gewöhnlicher Elasticität und Temperatur der Phosphor merklich rascher verdampft, als er dies in gleich elastischem und gleich erwärmtem Sauerstoffgas thut, so würde auch dieser Umstand sehr zu Gunsten der weiter oben geäußerten Ansicht sprechen, gemäß welcher eine gewisse Schnelligkeit der Verdampfung des Phosphors eine wesentliche Bedingung für die Erzeugung des Ozons wäre, und liefse sich namentlich der Einfluß begreifen, welchen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure auf den Sauerstoff in Bezug auf Ozoneerzeugung und das von ihr abhängende Leuchten des Phosphors ausüben. Im reinen Sauerstoffgas von gewöhnlicher Elasticität und Temperatur fände deshalb keine Ozonbildung und somit auch kein Leuchten des Phosphors statt, weil in so beschaffenem Sauerstoff die Verdampfung des Phosphors nicht mit derjenigen Schnelligkeit erfolgte, welche zur Ozonbildung erforderlich wäre; in einem Gemenge des Sauerstoffes mit Stickstoff aber, wie wir es in der atmosphärischen Luft haben, greifen die erwähnten Erscheinungen Platz, nicht weil darin der Sauerstoff verdünnt ist, sondern weil im Stickgas, unter sonst gleichen, namentlich auf Elasticität und Temperatur sich beziehenden Umständen die Verdampfung des Phosphors rascher als im Sauerstoffgas

vor sich ginge, weil mit andern Worten das im Sauerstoff anwesende Stickgas durch seine specifische Beschaffenheit (hinsichtlich der Begünstigung der Verdampfung des Phosphors) gerade so wirkt, wie die Verminderung der Elasticität oder die Erhöhung der Temperatur des Sauerstoffgases. Das Gleiche läßt sich vom Wasserstoff und Kohlensäuregas sagen.

Hängt aber eine gewisse Schnelligkeit der Phosphorverdampfung mit der Ozonbildung zusammen, und steht letztere mit der langsamen Verbrennung des Phosphors in einem ursächlichen Zusammenhang, so wird auch begreiflich, weshalb z. B. unter sonst gleichen Umständen der Phosphor in verdünnter atmosphärischer Luft stärker leuchtet, als in gewöhnlicher, warum unter der Glocke der Luftpumpe der Phosphor zur raschen Verbrennung gebracht werden kann.

Unter diesen Umständen verdampft der Phosphor noch schneller, als er es in gewöhnlicher dichter Luft thut, es erzeugt sich somit auch mehr Ozon und wird in Folge hiervon der Phosphor rascher oxydirt, also auch mehr Licht und Wärme entbunden, als dieß in der gewöhnlichen Luft der Fall ist.

Sind die oben gemachten Annahmen gegründet, so muß nothwendiger Weise eine Verdichtung der atmosphärischen Luft Wirkungen hervorbringen, genau entgegengesetzt denjenigen, die so eben erwähnt worden sind. Eine solche Verdichtung wird die Verdampfung des Phosphors, damit aber die Ozonbildung, verlangsamen und deshalb auch das Leuchten des Phosphors schwächen. Bei hinreichend gesteigerter Verdichtung der Luft wird in ihr die Verdampfung gerade so langsam ausfallen, als in Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit, so langsam nämlich, daß kein Ozon mehr sich erzeugen und somit auch kein Leuchten des Phosphors mehr stattfinden kann. Der Versuch lehrt, daß die Verdichtung der Luft in der That die beschriebenen Wirkungen hervorbringt.

Sollte wirklich der Phosphor in verschiedenen Gasen von gleicher Elasticität und Temperatur ungleich schnell

verdampfen, so hängt vielleicht dieses Verhalten zusammen mit der Thatsache, daß verschiedene unter einander communicirende Gase oder Dämpfe mit ungleicher Geschwindigkeit sich gegenseitig durchdringen. Um ein Stück Phosphor, das in Wasserstoffgas liegt, könnte sich zwar in der gleichen Zeit dieselbe Dampfmenge bilden, welche sich um ein Stück Phosphor erzeugt, daß in Stickgas sich befindet (bei gleicher Elasticität und Temperatur dieser Gase), eine Dampfmenge nämlich entsprechend der obwaltenden Temperatur. Würde aber dieser um den Phosphor gebildete Dampf leichter in das ihn umgebende Wasserstoffgas sich zerstreuen können, als dieß der gleiche Dampf im Stickgas zu thun im Stande ist, so müßte auch die Dichtigkeit der Dampfhülle des im Wasserstoff liegenden Phosphors rascher vermindert werden, als die Dichtigkeit der gleichen Hülle des im Stickgas sich befindenden Phosphors, was, wie man leicht einsieht, zur nothwendigen Folge hätte, daß die Verdampfung des Phosphors, unter sonst gleichen Umständen, rascher im Wasserstoffe vor sich ginge, als im Stickgas.

Auf die Frage, warum eine gewisse Schnelligkeit der Phosphorverdampfung bedingend für die Ozonbildung sey, vermag ich eben so wenig eine Antwort zu geben, als ich anzugeben weiß, warum ein Gemisch von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoff durch schnelle Ausdehnung entzündet wird. Die Erfahrung lehrt, daß in manchen Fällen mechanische Umstände auf das chemische Verhalten der Körper einen bedeutenden Einfluß ausüben, ohne daß wir bisjetzt auch nur entfernt begreifen, wie dieß geschieht. Warum z. B. die schwächste Erschütterung den Jodstickstoff zersetzt, darüber weiß uns Niemand das Gerinste zu sagen. Die Annahme, daß die kleinsten Theilchen der Materien unter gegebenen Umständen in gewisse Bewegungszustände versetzt würden, welche chemische Veränderungen zur Folge haben, scheint mir noch zu vag und unbestimmt zu seyn, als daß man viel damit zu erklären vermöchte. Es hieße deshalb auch die Dunkelheit des vor-

liegenden Falles wenig aufhellen, wenn man etwa sagen wollte: beim Uebergang des Phosphors aus dem festen Zustand in den dampfförmigen, gerathen die Theilchen dieses Körpers in eine Bewegung, deren Geschwindigkeit um so größer sey, je rascher die Verdampfung vor sich gehe. Es sey nun eine bestimmte Geschwindigkeit der Bewegung der Phosphortheilchen nöthig, um dieselben zu befähigen, den Moleculen von Wasserdampf und Sauerstoffgas, mit welchen jene Theilchen zusammentreffen, einen so starken Stofs zu geben, dafs dieser die letztgenannten Substanzen zur chemischen Verbindung d. h. zur Ozonbildung zu bestimmen vermöge. Es würde eine solche Erklärungsweise auch wohl nicht viel dadurch gewinnen, dafs man die Wirkung der Elektricität auf feuchtes Sauerstoffgas vergleiche mit der Wirkung, welche der Phosphor auf wasserdampfhaltigen Sauerstoff hervorbringt, dafs man nämlich sagte: die Elektricität, wie der mit einer gewissen Schnelligkeit verdampfende Phosphor, verursache die Ozonbildung durch einen auf die Theilchen des Wasserdampfes und des Sauerstoffes hervorgebrachten Stofs von einer bestimmten Stärke, insofern nämlich dieser Stofs besagte Sauerstoff- und Wassertheilchen so sehr nähere, dafs sie sich chemisch vereinigen. Ich möchte indessen nicht behaupten, dafs derartige Vorstellungen über den Vorgang der Ozonbildung und anderweitige chemische Processe völlig grundlos und unzulässig seyen, denn möglicher Weise könnten doch mechanische Ursachen der angedeuteten Art obwalten und chemische Wirkungen zur Folge haben.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliessen, ohne noch einige Thatsachen zu erwähnen, die mit dem bisher behandelten Gegenstand in einigem Zusammenhang stehen dürfen. Graham hat zu seiner Zeit gezeigt, dafs manche Gase und Dämpfe, wenn auch nur in kleiner Menge, der atmosphärischen Luft beigefügt, das Leuchten des Phosphors in derselben bei gewöhnlicher Temperatur verhindern, und von mir ist ermittelt worden, dafs die nämlichen Gase und Dämpfe auch der Luft das Vermögen rauben, mit Phos-

phor Ozon zu erzeugen. Sollten diese Gase etwa deshalb die Ozonbildung und das davon abhängige Leuchten des Phosphors verhindern, weil sie vielleicht die Verdampfung des letzt genannten Körpers verlangsamen und auf diese eben so wirken, wie dieß die Verdichtung oder die Temperaturverminderung der atmosphärischen Luft thut? Es ist möglich, daß ein derartiger Einfluß stattfinde; indessen muß ich doch auch auf den beachtenswerthen Umstand aufmerksam machen, daß alle die Gase und Dämpfe, welche die erwähnte Eigenschaft besitzen, chemisch auf das schon gebildete Ozon einwirken. Oelbildendes Gas vereinigt sich mit Ozon zu einer Verbindung, die man Ozonelayl nennen könnte, die Untersalpetersäure zu sogenanntem Salpetersäurehydrat, die schweflige Säure zu Schwefelsäurehydrat. Meine Versuche haben ferner dargethan, daß die meisten festen, flüssigen und dampfförmigen, organischen Substanzen unter Oxydationerscheinungen das Ozon zerstören. Ob es nun das bezeichnete chemische Verhalten besagter Gase und Dämpfe zum fertig gebildeten Ozon sey, was, wie ich früher zu vermuthen geneigt war, die Bildung dieses Körpers verhindert, oder ein Widerstand, welchen dieselben der Verdampfung des Phosphors entgegensetzen, oder beide Umstände zusammen genommen, darüber läßt sich dermalen noch nichts Sicheres sagen; ich hoffe aber, diese noch dunkle Sache bald auf dem Wege des Versuchs aufklären zu können.

Basel im Julius 1848.

VII. *Hat der Phosphor einen Geruch?*

von C. F. Schoenbein.

Die Gerüche und Geschmäcke gehören, in physiologischer wie in chemischer Hinsicht, zu den noch am wenigsten untersuchten und begriffenen Erscheinungen. Noch weiß man nicht einmal mit Sicherheit zu sagen, ob ein Körper durchaus im luftigen Zustand sich befinden müsse, um den Ge-

ruchsinn zu erregen, oder im flüssigen, um auf die Zunge zu wirken, geschweige, daß die chemischen Bedingungen für das Hervorrufen der Geruchs- und Geschmacksempfindungen bekannt wären. Thatsache ist, daß es Körper giebt, welche Luft- oder Dampfform besitzen, ohne zu riechen, und die flüssig sind, ohne zu schmecken, woraus folgt, daß vom Zusammenhangszustand eines Körpers allein dessen Einwirkung auf Nase und Zunge nicht abhängt und hiezu noch eine bestimmte chemische Beschaffenheit der mit diesen Sinneswerkzeugen in Berührung gesetzten Materien erforderlich ist. Was die chemische Beschaffenheit der riechenden und schmeckenden Substanzen im Allgemeinen betrifft, so ist es eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, daß dieselben in der Regel zusammengesetzt sind. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff zeigen eine ebenso vollständige Geruch- als Geschmacklosigkeit, auch treffen wir unter den übrigen für einfach geltenden Materien keine an, die merklich röche oder schmeckte. Das Chlor, Brom und Jod scheinen freilich auffallende Ausnahmen von der Regel zu seyn; es ist aber nach meinem Dafürhalten die Einfachheit dieser Körper höchst zweifelhaft und sind dieselben für mich sauerstoffhaltige Materien. Die Vermuthung, daß vielleicht kein einziger einfacher Stoff, als solcher, Nase und Zunge zu erregen vermöge, und somit alle Geruchs- und Geschmackswirkungen von chemisch zusammengesetzten Substanzen herrühren, scheint mir daher keine gewagte zu seyn. Es ist jedoch meine Absicht nicht, mich hier in allgemeine Betrachtungen über die chemischen Ursachen der Geruchs- und Geschmackerscheinungen einzulassen, ich will mich auf die Beantwortung der Frage beschränken: ob der Phosphor als solcher einen Geruch habe.

Nicht wenige chemische Schriftsteller schreiben diesem Körper einen eigenthümlichen Geruch zu, den sie mit demjenigen des Knoblauchs vergleichen, und halten dafür, daß derselbe von dem Phosphordampfe herrühre, welcher sich schon bei niedriger Temperatur zu bilden vermag. Andere Chemiker scheinen geneigt zu seyn, dem Phosphor als sol-

chem Geruch abzusprechen und diesen von dampfförmiger phosphoriger Säure herzuleiten, welche sich bei Berührung des Phosphors mit atmosphärischer Luft unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen erzeugt.

Bei der so großen Aehnlichkeit, welche in chemischer Beziehung zwischen dem Phosphor und Arsen besteht, finde ich es am Orte, zunächst einige Bemerkungen über die Geruchswirkungen des letztgenannten Körpers zu machen. Früher glaubte man, und nicht wenige Chemiker scheinen dieser Ansicht noch heute zu seyn, daß dem dampfförmigen Arsen der wohlbekannte Knoblauchgeruch zukomme, welcher sich bei der Erhitzung dieses Metalles in atmosphärischer Luft bemerklich macht. Andere Chemiker dagegen versichern, daß der fragliche Geruch von dem sogenannten Arsensuboxyd herrühre und der Arsendampf, als solcher, nicht rieche. Ob letzterer wirklich geruchlos sey, läßt sich nicht durch unmittelbare Beobachtung ermitteln, da es unmöglich ist, diesen Dampf, frei von atmosphärischer Luft, in die Nase zu bringen. Aus dem Umstande aber, daß besagter Dampf nur bei einer Temperatur bestehen kann, bei welcher er von dem atmosphärischen Sauerstoff sofort oxydirt wird, folgt, daß das dampfförmige Arsen während seiner Einführung in die Nase eine Oxydation erleidet. Bekannt ist, daß beim Zusammentreffen des Arsendampfes mit atmosphärischer Luft die arsenige Säure sich bildet, deren Dampf jedoch, nach dem fast einstimmigen Zeugniß der Chemiker, völlig geruchlos ist. Der dampfförmigen gewöhnlichen arsenigen Säure kann somit der sogenannte Arsengeruch nicht beigemessen werden. Nun behaupten aber einige Chemiker, daß bei der Erhitzung des metallischen Arsens in atmosphärischer Luft, neben der arsenigen Säure, auch noch ein Arsensuboxyd gebildet werde und es eben der Dampf dieses vermeintlichen Oxydes sey, welchem der Knoblauchgeruch zukomme. Ich trage großes Bedenken einer solchen Ansicht beizutreten und zwar aus folgenden Gründen. Einmal ist das Bestehen eines Arsensuboxydes höchst zweifelhaft und kann dasselbe eben so gut ein Ge-

meng von arseniger Säure und metallischem Arsen, als ein Suboxyd seyn. Zweitens ist es eine wohl bekannte Thatsache, daß das fragliche Suboxyd schon bei mäßiger Erhitzung in arsenige Säure und metallisches Arsen zerfällt und bei keiner Temperatur als Suboxyd verflüchtigt werden kann. Besteht aber kein solches Suboxyd, oder kann die Substanz, welche als solches gilt, nicht ohne Zersetzung verdampft werden, so folgt aus dem Einen wie aus dem Andern, daß der beim Erhitzen des Arsens in atmosphärischer Luft auftretende Knoblauchgeruch eben so wenig von dampfförmigem Arsensuboxyd, als von gewöhnlicher arseniger Säure herrührt? Welche Materie ist es aber denn, welche diesen Geruch hervorbringt? Ich weiß auf diese Frage keine Antwort zu geben und muß mich auf die Bemerkung beschränken, daß nach meinem Dafürhalten die Ursache des sogenannten Arsengeruches noch völlig unbekannt ist, und alles bisher über diesen Gegenstand Gesagte nicht über das Gebiet der Vermuthungen hinausgeht, weshalb auch das in Rede stehende Geruchsphänomen der Gegenstand weiterer Versuche zu werden verdient. Was mich selbst betrifft, so habe ich schon zu wiederholten Malen mit demselben mich beschäftigt, ohne daß es mir aber bis jetzt gelungen wäre, zu bestimmten Ergebnissen zu gelangen. Für diejenigen, welche sich veranlaßt finden sollten, diesem Gegenstand ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden, dürfte es vielleicht nicht ohne alles Interesse seyn, eine Vermuthung kennen zu lernen, die mich bei einigen meiner Versuche geleitet hat. Ich hielt es nämlich für möglich, daß der aus erhitztem Arsen in atmosphärischer Luft sich entwickelnde Geruch von dampfförmiger arseniger Säure herrühre, von einer arsenigen Säure aber, die zu der gewöhnlichen arsenigen Säure in einem Verhältnisse der Isomerie oder Polymerie stehe und rasch aus ihrem eigenthümlichen Zusammensetzungszustand in denjenigen der gewöhnlichen Säure übergehe. Möglicherweise könnten die Dämpfe einer solchen Säure auf die Nase wirken, während die gewöhnliche dampfförmige arsenige Säure dieß nicht thut. Der Beispiele von

isomeren oder polymeren Verbindungen, mit verschiedenem Geschmack und Geruch begabt, giebt es nicht wenige, und von der Schnelligkeit, mit der sich die Bestandtheile einer solchen Verbindung umsetzen können, um eine andere procentisch gleich zusammengesetzte zu bilden, legt das Cyansäurehydrat ein sprechendes Zeugniß ab, welche Substanz sich bekanntlich rasch aus einer stechend riechenden Flüssigkeit in eine geruchlose Masse umwandelt, ohne daß der Materie etwas gegeben oder genommen würde. Nähme man z. B. an, im Augenblick der Oxydation des Arsendampfes entstände eine Verbindung von $\text{As}^2 \text{O}^6$, welche in 2AsO^3 sich umsetzte, so liefse sich begreifen, wie die erste Verbindung riechen könnte, trotz der Geruchlosigkeit der zweiten. Ich darf indessen nicht verschweigen, daß es mir bis jetzt nicht gelungen ist, die Richtigkeit der geäußerten Vermuthung durch irgend eine bestimmte Thatsache zu beweisen. Wenn ich deshalb auch wenig Werth auf diese Hypothese lege, so dürfte sie doch, in Betracht der Dunkelheit der Sache, um die es sich hier handelt, bei Anstellung weiterer Versuche über die Ursache des Arsengeruches einige Beachtung verdienen.

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, muß ich noch einiger Thatsachen erwähnen, die hieher gehören und von einigem Interesse zu seyn scheinen. Es ist wohl bekannt, daß metallisches Arsen schon bei gewöhnlicher Temperatur in atmosphärischer Luft sich langsam oxydirt, ohne daß aber hiebei in der Dunkelheit irgend eine Lichtentwicklung oder ein Geruch zum Vorschein käme. Selbst bei der Siedhitze des Wassers bleibt das Arsen in der Luft noch dunkel und geruchlos. Läßt man aber die Temperatur des Metalles höher gehen, so tritt ein Erwärmungsgrad ein, bei dem die Oberfläche des Arsens anfängt, im Dunkeln schwach zu leuchten, welche Lichtentwicklung mit dem Zunehmen der Temperatur immer lebhafter wird. Am besten stellt man diesen Versuch in einem kleinen, offenen kurzhalsigen Kolben an, den man über die Flamme der Weingeistlampe hält. Hat das Gefäß die rechte Tempera-

tur erlangt, so wird man bei völliger Dunkelheit nicht nur die Oberfläche des Metalles leuchten sehen, sondern auch in dem gröfseren Theile des Kolbens einen lebhaften Lichtschein bemerken, ganz ähnlich demjenigen, den der Phosphor in atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur von sich giebt. (Das Nähere über das Leuchten des Arsens im Dunkeln, sehe man in dem kleinen Aufsatz: „Ueber die langsame Verbrennung des Arsens in atmosphärischer Luft.“) So lange das Arsen dunkel blieb, vermochte ich im Kolben keinen Knoblauchgeruch wahrzunehmen, derselbe fing aber an mit dem Beginnen des Leuchtens des Metalles aufzutreten und schien an Stärke zuzunehmen, je lebhafter die Lichtentwicklung im Gefäfse wurde. Aus den eben erwähnten Thatfachen scheint zu erhellen erstens, dafs auch das Arsen gleich dem Phosphor langsam verbrennen kann, und zweitens, dafs beim Arsen, wie beim Phosphor, die Entwicklung des Knoblauchgeruchs (siehe weiter unten) so innig mit der langsamen Verbrennung dieser Stoffe verknüpft ist, dafs die eine nie ohne die andere stattfindet. Schliesslich noch eine hieher gehörige Angabe. Bei meinen Versuchen über das Leuchten des Arsens im Dunkeln, liefs ich ziemlich grofse Stücke dieses Metalles an Drähten aufgehangen, in einem geräumigen Zimmer die langsame Verbrennung erleiden, so dafs die hiebei erzeugten Producte sich frei verbreiten konnten. Versteht sich von selbst, dafs während dieses Vorganges ein starker Knoblauchgeruch entwickelt wurde; es verdient aber ausdrücklich bemerkt zu werden, dafs eine geraume Zeit, nach aufgehobener langsamer Verbrennung des Arsens, der gleiche Geruch im Zimmer wahrgenommen werden konnte. Dieser Umstand spricht, wie mir scheint, ganz entschieden gegen die Annahme, dafs dampfförmiges Arsensuboxyd die Ursache des fraglichen Geruches sey, denn wie sollte sich stundenlang ein solcher Dampf in einem kalten Raume erhalten können?

Kommen wir aber wieder auf den Phosphor zurück. Von diesem Körper wissen wir, dafs er schon bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume, im Stickgas, Was-

serstoffgas, kohlensauren Gas und wahrscheinlich in allen Gas- und Dampfarten, die nicht chemisch auf ihn einwirken, mehr oder weniger rasch verdunstet; wohl bekannt ist aber auch, daß der in den meisten dieser Gase vorhandene Phosphordampf, beim Zusammentreffen mit atmosphärischer Luft, sofort in phosphorige Säure sich verwandelt. Da es nun unter den gewöhnlichen Umständen unmöglich ist, Phosphordampf ohne atmosphärische Luft in die Nase zu führen, so können wir auch aus unmittelbarer Beobachtung eben so wenig etwas über den Geruch dieses Dampfes, als über den des Arsens oder des Stickoxydes sagen. Wie die beiden letztern Substanzen schon in arsenige Säure oder Untersalpetersäure verwandelt sind, bevor sie noch die Nase erreicht haben, so der Phosphordampf in phosphorige Säure. Dieser Säure schreiben in der That auch viele Chemiker einen Geruch zu, ähnlich oder gleich demjenigen, den wir am Phosphor in der atmosphärischen Luft wahrnehmen. Aus der Uebereinstimmung des letztern Geruches mit demjenigen der phosphorigen Säure, aus der Verdampfbarkeit des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur und aus der Unfähigkeit des Phosphordampfes bei gewöhnlicher Temperatur mit atmosphärischer Luft zusammen zu bestehen, ohne sich in phosphorige Säure zu verwandeln, würde nun allerdings folgen, daß der am Phosphor in atmosphärischer Luft wahrgenommene Geruch nicht dem Dampfe dieses Körpers selbst, sondern der phosphorigen Säure angehöre. Ich kann indessen nicht umhin, bei diesem Anlaß noch auf einen hieher gehörigen und bisher wenig beachteten Umstand aufmerksam zu machen. Stellt man bei gewöhnlicher Temperatur eine feuchte Phosphorstange in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, so füllt sich das Gefäß rasch mit weißen Nebeln an, welche für phosphorige Säure angesehen werden und dem Knoblauch ähnlich riechen. Schüttelt man nun diese Dämpfe mit dem in der Flasche vorhandenen Wasser, so verschwinden sie nicht sofort und es dauert längere Zeit, bis das Gefäß durchsichtig geworden.

Sobald die weißen Nebel vollständig verschwunden sind, wird auch kein Geruch mehr in der Flasche bemerkt. Von der trocknen phosphorigen Säure ist wohl bekannt, daß sie mit größter Begierde Wasser anzieht und daher auch rasch in dieser Flüssigkeit sich löst, damit eine völlig geruchlose Flüssigkeit liefernd. Wie kommt es, muß man fragen, daß die erste bei der Erhitzung des Phosphors in stark verdünnter Luft sich bildende phosphorige Säure so rasch in Wasser sich löst, während die gleiche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft erzeugte Säure theilweise, wenigstens längere Zeit, mit Wasser geschüttelt werden kann, ohne von diesem aufgenommen zu werden. Es fragt sich ferner, warum die in Wasser gelöste phosphorige Säure keinen Geruch besitzt, während die besagten weißen für phosphorige Säure angesehenen Dämpfe, trotz der Anwesenheit vom Wasserdampf in denselben, knoblauchartig riechen.

Sollte etwa die phosphorige Säure, welche sich bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft erzeugt, im Augenblicke ihrer Bildung eine andere seyn, als die ist, welche sich im Wasser löst, sollte es mit andern Worten zwei isomere phosphorige Säuren geben, von den die eine rüche, die andere nicht? Ich weiß auf diese Fragen keine Antwort zu geben; man sieht aber aus voranstehenden Bemerkungen, daß wie der Geruch des in atmosphärischer Luft erhitzten Arsens, so auch derjenige, welchen der Phosphor in der gleichen Luft von gewöhnlicher Temperatur entwickelt, noch etwas Räthselhaftes für uns hat.

Welcher Materie aber auch der sogenannte Phosphorgeruch zukommen mag: so viel ist gewiß, daß der Phosphordampf als solcher geruchlos ist, wie mir aus folgenden Thatsachen hervorzugehen scheint. Da es möglich ist diesen Dampf unter Umständen zu versetzen, unter welchen er bei gewöhnlicher Temperatur mit atmosphärischer Luft zusammen bestehen kann, ohne in phosphorige Säure verwandelt zu werden, so vermögen wir denselben auch un-
oxydirt

oxydirt in die Nase zu bringen. Das Mittel den besagten Dampf bei gewöhnlicher Temperatur vor Oxydation zu schützen, besitzen wir in einer Anzahl von Gasen und Dämpfen, namentlich im ölbildenden Gas, dem Aether- und Weingeistdampf. Läßt man in völlig sauerstofffreiem Stick- oder Wasserstoffgas einige Zeit Phosphor verweilen, so daß dieselben mit dem Maximum von Phosphordampf sich beladen und fügt man so beschaffenen Gasen nur wenig ölbildenden Gases zu, so werden sie zwar einen schwachen Geruch nach letzterer Luftart zeigen, aber auch nicht entfernt knoblauchähnlich riechen. Fügt man atmosphärischer Luft so kleine Mengen ölbildenden Gases zu, daß sie noch kaum nach letzterem riecht, aber doch das Leuchten des Phosphors im Dunkeln verhindert, so kann man in derselben beliebig lange Phosphor liegen lassen, ohne daß ihr ursprünglicher Geruch im Mindesten verändert würde. Nach wie vor riecht dieses Luftgemenge schwach nach ölbildendem Gas und nicht entfernt nach Knoblauch. Ebenso entwickelt Phosphor in ätherisirter oder mit Weingeist beladener Luft keinen Knoblauchgeruch. Eine solche Luft behält fortwährend einen reinen Aether- oder Weingeistgeruch. Leicht läßt sich aber in allen diesen Gasgemengen die Anwesenheit merklicher Mengen Phosphordampfes nachweisen; zu diesem Behufe hat man einfach Papierstreifen, mit Kleister behaftet, der durch Jod etwas gebläut worden, in besagte Gase einzuführen, und man wird sehen, daß dieser Kleister rasch entfärbt wird, was eine Wirkung des vorhandenen Phosphordampfes ist.

Noch verdient in der besprochenen Beziehung die That- sache der Erwähnung, das Phosphor in reinem Sauerstoff- gas von gewöhnlicher Dichtigkeit bei gewöhnlicher Tempe- ratur so gut als geruchlos ist, den wohl bekannten Geruch aber in gehörig verdünntem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und in gewöhnlich dichtem Sauerstoff bei et- was höherer Temperatur stark entwickelt. Bekannt ist aber auch, daß der Phosphor in gewöhnlichem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht oxydirt, obwohl ver-

dampft, während er in verdünntem Sauerstoff schon in der Kälte, oder in gewöhnlich dichtem Sauerstoff bei 24° die langsame Verbrennung erleidet. Aus den erwähnten Thatsachen bin ich deshalb geneigt den Schluss zu ziehen, daß der Phosphordampf als solcher geruchlos sey.

Zum Schlusse und zur Vervollständigung des im Voranstehenden über den Phosphorgeruch Gesagten noch folgende Bemerkung. Meine Untersuchungen haben gezeigt, daß der Phosphor in atmosphärischer Luft Ozon erzeugt, und zwar um so reichlicher, je feuchter und wärmer diese Luft ist. Vom Ozon wissen wir, daß es einen eigenthümlichen Geruch besitzt, wesentlich verschieden von demjenigen, welchen man der phosphorigen Säure zuschreibt. Aus diesen Thatsachen folgt daher, daß der Geruch, den der Phosphor in der atmosphärischen Luft zeigt, ein gemengter ist, d. h. gleichzeitig von Ozon und phosphoriger Säure herrührt, und derjenige des Ozons um so stärker vorwaltet, je höher (innerhalb gewisser Gränzen) die Temperatur und je stärker die Feuchtigkeit der Luft ist, in welcher der Phosphor sich befindet.

Basel im Juli 1848.

VIII. *Zur näheren Kenntniß des Ozons;* *von G. Osann.*

1. **E**s wurde Vitriolöl ohngefähr bis zur Hälfte abdestillirt. Von dem Destillat, so wie von dem in der Retorte Gebliebenen wurden 100 Grm. mit 2 Grm. Wasser vermischt und der Elektrolyse unterworfen. — Das in der Retorte Zurückgebliebene gab Knallgas, welches schwach nach Ozon roch, hingegen gab das Destillat Gas, welches einen stärkeren Geruch nach Ozon hatte.

2. Es wurden 100 Grm. desselben Vitriolöls abgewogen, diese mit kohlensaurem Kalk gefällt, hierauf die Flüss-

sigkeit filtrirt und das Filtrat bis auf ein gewisses Volum abgedampft. Ich erhielt eine gelbliche Flüssigkeit. Elektrolysirt liefs sich an dem aufgefangenen Knallgas kein Ozongeruch wahrnehmen. Eben so verhielt sich das Knallgas, welches aus der Auflösung des Gypses in Wasser erhalten wurde.

3. Man hat die Ansicht ausgesprochen, die letzten Atome Sauerstoff in den Hyperoxyden zeigten ein dem Ozon ähnliches Verhalten in Beziehung auf Reaction auf Jodkalium, Guajak u. s. w. — In dieser Beziehung dürfte folgender Versuch nicht ohne Interesse seyn. — Es wurde durch Behandlung von Mennige mittelst Salpetersäure Bleisuperoxyd bereitet. Dasselbe wurde auf ein Filter gebracht und ausgelaut. Nachdem ein Tropfen der durchlaufenden Flüssigkeit auf dem Spaten verdunstet, keinen Rückstand mehr gab, wurde mit Auslaugen fortgefahren. Von der durchgegangenen Flüssigkeit wurden 50 Grm. abgedampft. Es blieb eine geringe Menge einer grauen Substanz zurück, welche bei fernerm Erhitzen schwarz wurde. Sie schien von organischer Natur und blos dem destillirten Wasser beigemengt zu seyn. Auch brachte Schwefelwasserstoffgas durch das Filtrat geleitet keine Trübung hervor. Es wurde daher von demselben destillirten Wasser 50 Grm. abgewogen und abgedampft, es blieb ebenfalls eine gräuliche Substanz zurück, welche bei weiterem Erhitzen verkohlte. Man wird also annehmen können, dafs das Bleihyperoxyd völlig ausgelaut worden sey. Es wurden nun von diesem Bleihyperoxyd 0,6623 Grm. abgewogen und in einer Glasröhre über einer Lampe mit gereinigtem Wasserstoffgas behandelt. — Es reducirte sich und es entwickelten sich deutlich bemerkbare Dämpfe von Untersalpetersäure. Das Bleihyperoxyd enthielt also dennoch eine Oxydationsstufe des Stickstoffs und es entsteht die Frage, ob die beobachtete Reaction des Bleihyperoxyds nicht Folge dieser Oxydationsstufe des Stickstoffs gewesen sey.

4. Folgende Auflösungen in Wasser gaben, elektrolytisch zersetzt, Knallgas, welches keinen Ozongeruch hat:

Barytwasser, Kalilauge, Kalkwasser, Talkerde in Wasser gelöst zugleich mit ungelöster gemengt, Gypslösung, Auflösungen von salpetersaurem Kalk und salpetersaurem Baryt, chromsaurem Kali, schwefelsaurem Manganoxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydul, schwefelsaurem Zinnoxidul (das hierbei erhaltene Knallgas riecht etwas nach Schwefel, zugleich schlägt sich Zinn an der negativen Elektrode nieder), essigsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Quecksilberoxydul. — Dagegen entwickelt sich Ozongeruch bei Zersetzung einer Auflösung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd. Zersetzt man dieses Salz durch den Strom, so scheidet sich an der negativen Elektrode Zink und an der positiven Oxygengas aus, welches stark nach Ozon riecht. Ich fand, daß bei fortgesetzter Elektrolyse sich auch Gasblasen an der negativen Elektrode entwickelten. Diefß schien mir davon herzuführen, daß bei einer gewissen Verdünnung der Auflösung auch das Wasser zersetzt wird und sich dann Wasserstoffgas an der negativen Elektrode ausscheidet. Um nun diese Entwicklung von Wasserstoffgas zu vermeiden, wurde schwefelsaures Zinkoxyd in festem Zustand in Ueberschuß zugesetzt, wodurch die Flüssigkeit stets bei derselben Dichtigkeit erhalten wurde. Meine Absicht wurde hierdurch erreicht, es schied sich Zink an der negativen Elektrode ab und es entwickelte sich Sauerstoffgas mit Ozon an der positiven. — Ich habe mir hiernach einen Apparat eingerichtet, mittelst dessen man zu jeder Zeit ozonisirtes Sauerstoffgas darstellen kann. Er besteht in einem Glas mit weiter Oeffnung, welche mit einem Stöpsel verschlossen ist, in welchem eine gebogene Glasröhre sich befindet. Durch den Stöpsel gehen zwei dicke Platindrähte bis beinahe zu dem Boden des Glases und das Glas ist bis an den Stöpsel mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd angefüllt, der noch Stücke desselben Salzes beigelegt sind. So wie man die beiden Platindrähte, welche über den Stöpsel herausragen, mit einer Säule verbindet, entwickelt sich an der positiven Elektrode ozonisirtes Sauer-

stoffgas, an der negativen scheidet sich Zink ab. — Läßt man das ozonisirte Sauerstoffgas durch Kalilauge gehen, so verliert es nichts an seinem Ozongeruch, läßt man es aber durch eine Auflösung von Jodkalium streichen, so verliert es ihn.

3. Es ist bekannt, daß es Schoenbein gelang durch Phosphor, den man der Einwirkung der Feuchtigkeit und der atmosphärischen Luft aussetzt, Ozon darzustellen. Ich habe in dieser Beziehung einige bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht. — Es wurde ozonisirte Luft dadurch dargestellt, daß durch Wasserdruck atmosphärische Luft über Phosphorstücke in einer Glasröhre geleitet wurde. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen. Es roch stark nach Ozon. Zu gleicher Zeit entwickelte sich ein weißer Nebel, welcher durch den Wasserdruck von der Luft von der Oberfläche des Phosphors mit fortgeführt wurde und der Luft beigemischt blieb. Daß dieser Nebel nicht etwa eine der bekannten Säuren des Phosphors war, ergab sich schon daraus, daß das Gas über Wasser aufgefangen werden konnte, ohne daß der Nebel verschwand. — Die ozonisirte Luft wurde durch destillirte Schwefelsäure, gewöhnliche nur durch Kalilauge geleitet. Es verschwand jedoch der Nebel nicht. — Leitet man die ozonisirte Luft durch Jodkaliumlösung, so scheidet sich Jod aus, das Ozon verschwindet, aber die durchströmende Luft ist noch von demselben Nebel begleitet. — Es wurde das Gas durch Chlorwasser hindurchgeleitet, nachdem es vorher durch Jodkaliumlösung gegangen war. Der Nebel wurde nicht absorbirt. Ohne Veränderung zu erleiden, wurde es ferner durch eine Eisenvitriollösung, durch Salpetersäure, salpetersauren Silberoxyd und arsenige Säure geleitet. — Ueber frisch mit Wasserstoffgas reducirtes Kupfer geleitet, brachte es, wenigstens in der Zeit, in welcher die Beobachtung angestellt wurde, keine Veränderung desselben hervor. Wenn man Phosphor in Stücken in einen Glasballon bringt und ihn mit Wasser anfeuchtet, so nimmt die darin enthaltene Luft sehr bald den Geruch von Ozon an. Zugleich erfüllt sich der Bal-

lon mit erwähntem Nebel. Nach einigen Tagen bemerkte man deutlich ein Schwinden desselben. Der Phosphor behält hierbei vollkommen seine gelbe Farbe wie seine Durchsichtigkeit. Von der weissen Kruste, mit der sich der Phosphor unter Wasser überzieht, bemerkt man keine Spur. — Anders ist die Wirkung, wenn man atmosphärische Luft durch Wasserdruck über Phosphorstücke in einer Glasröhre hinwegstreichen läßt; die durchströmende Luft nimmt denn die Stücke umgebenden Nebel mit sich und der Phosphor verliert sein gelbes Aussehen. Er wird rothbraun und undurchsichtig, verdunkelt sich immer mehr und wird bei anhaltend fortgesetzter Operation *schwarz*. Man hat also hier ein Mittel, die drei verschiedenen Modificationen des Phosphors, die gelbe, die rothe und die schwarze darzustellen. Ich habe hierbei nicht finden können, dafs in dem Maafse, wo der Phosphor dunkler wird, eine Verminderung des Ozongeruchs eintrete.

7. Streicht man frisch gefälltes Bleioxydhydrat mit einem Pinsel auf Streifen von Papier, und hängt diese in eine Flasche, in welcher durch Phosphor eine Ozonatmosphäre hervorgebracht worden ist, so bemerkt man schon Tages darauf braune Flecken von Hyperoxyd, und in einigen Tagen ist die ganze Oberfläche des aufgetragenen Oxyds braun. Um auch die unteren Theile in diesen Zustand überzuführen, wurde das Oxyd mit einem Spaten abgenommen, mit etwas Wasser angefeuchtet und dann mit einem Pinsel aufgetragen. Diese Operation ward so oft wiederholt, bis die braune Farbe in den oberen und unteren Theilen gleichmäfsig war. Das erhaltene Bleihyperoxyd wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einer Glasröhre in kleinen Portionen mit Wasserstoffgas reducirt. Hierauf wurde Lackmuspapier durch die Röhre geschoben. Es konnte jedoch keine saure Reaction daran wahrgenommen werden.

8. Ich bereitete mir durch Kochen von Bleioxydhydrat in Kalilauge eine Auflösung desselben. Durch diese Auflösung wurde durch Phosphor bereitete ozonhaltige atmo-

sphärische Luft hindurchgeleitet. Die atmosphärische Luft, welche durch die Lösung ging, roch nach Ozon und enthielt den erwähnten Nebel. — Nach einiger Zeit des Hindurchströmens wurde die Glasröhre an ihrem Ende, mit welchem sie in die Flüssigkeit tauchte, zuerst gelb und darauf bildete sich in der Auflösung ein gelber Niederschlag, welcher ganz das Aussehen von Chlorplatinalkalium hatte. Er wurde aufs Filter genommen und ausgewaschen. Bei dem Trocknen auf dem Filter verlor er seine gelbe Farbe und wurde bräunlich. Es war mir wichtig zu untersuchen, ob auch durch Elektrolyse dargestelltes ozonhaltiges Sauerstoffgas denselben Körper erzeugen könne. Es wurde daher mittelst des eben beschriebenen Apparats ozonisirtes Sauerstoffgas bereitet und durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge geleitet. — Auch hier bildete sich ganz derselbe gelbe Niederschlag. — Es scheint mir dieser Versuch einen nicht zu bezweifelnden Beweis für die Identität des durch Phosphor und durch Elektricität erhaltenen Ozons abzugeben.

Würzburg den 15. August 1848.

(Fortsetzung folgt.)

IX. Notiz über die Milchsäure des Muskelfleisches; von W. Heintz.

Liebig¹⁾ hat aus der Flüssigkeit, welche die Muskeln der Thiere trinkt, eine Säure dargestellt, welche genau die procentische Zusammensetzung der Milchsäure hat, und die auch in ihren Eigenschaften nicht von dieser abzuweichen scheint. Nur in dem Wassergehalt der Salze dieser Säuren hat er einen Unterschied beobachtet; namentlich fand er, daß das Zinksalz der aus Fleisch dargestellten Säure nur zwei, und das Kalksalz nur vier Atome Wasser enthält,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62. S. 326.

während die entsprechenden Salze der aus Milch dargestellten Säure drei und fünf Atome Krystallwasser binden.

Liebig stellte die Ansicht auf, daß die Verschiedenheiten im Wassergehalt dieser Salze wohl nur in der verschiedenen Art ihrer Bildung ihren Grund finden möchte, und daß dennoch die aus dem Fleisch erhaltene Säure mit der Milchsäure identisch sey. Er war hiezu um so mehr berechtigt, als sowohl die Zusammensetzung, als auch die bis dahin bekannten Eigenschaften der beiden Säuren und selbst ihrer Salze vollständig coincidiren, und die angeführten Verschiedenheiten der Art sind, daß sie auf einfachere Weise erklärt werden konnten, als durch die Annahme einer isomeren Modification der Milchsäure mit fast vollkommen gleichen Eigenschaften.

Durch eine von Liebig veranlaßte Arbeit hat jedoch Engelhardt ¹⁾ nachgewiesen, daß jene Unterschiede im Wassergehalt der Salze dieser Säuren wirklich constant sind, und daß ihre Salze durch verschiedene Löslichkeit in Wasser und Alkohol sich wesentlich unterscheiden, daß sie also nicht als identisch betrachtet werden dürfen. Er stellt die Meinung auf, daß der Grund der verschiedenen Eigenschaften dieser Säuren darin begründet seyn möchte, daß die aus dem Fleisch erhaltene eine einbasische Säure sey, während die zweibasische Natur der aus Zucker dargestellten Milchsäure nach einer früheren Arbeit von ihm und Maddrell ²⁾ unzweifelhaft ist. Mangel an Material hat ihn jedoch verhindert diese Vermuthung zur Gewißheit zu erheben.

Bei Durchlesung der Arbeit von Engelhardt schien mir jedoch die von ihm aufgestellte Ansicht nicht die allein denkbare zu seyn, sondern ich hielt es für möglich, daß die Säure aus dem Muskelfleisch Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß wie im Wasser weniger enthalten möchte, als die Milchsäure, daß aber aus den bisher untersuchten Salzen, bei der zum Trocknen angewendeten Temperatur, nur so viel Wasser ausgetrieben werden könnte, daß in

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63. S. 359.

2) Ebend. Bd. 63. S. 83.

dem Salze auf sechs Atome Kohlenstoff statt vier oder drei, fünf Atome Wasserstoff zurückblieben.

Um diese Ansicht zu begründen oder zu widerlegen, habe ich einige Versuche gemacht, welche ich im Folgenden der Oeffentlichkeit übergeben will. Leider war die Menge des mir aus einer früheren Arbeit zu Gebote stehenden Materials zu gering, um dieselbe weiter ausdehnen zu können.

Zunächst mußte ich mich überzeugen, dafs auch die Säure, welche ich zu meinen Versuchen benutzen konnte und die aus Pferdefleisch dargestellt war, sich durch jene Verschiedenheiten von der Milchsäure unterscheide. Ich wählte zu den Versuchen das Zinksalz, welches durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Zinkoxyd, und allmähliges Verdunsten dargestellt worden war.

0,648 Grm. desselben verloren bei 100° C. sehr langsam das Krystallwasser, zwischen 100° und 120° C. jedoch schneller, ohne sich zu zersetzen. Der Rückstand wog 0,5635 Grm. Es waren also 0,0845 Grm. oder 13,04 pCt. Wasser ausgetrieben worden. Ein Wassergehalt von zwei Atomen würde einen Verlust von 12,90 pCt. erfordern.

0,425 Grm. des so getrockneten Salzes im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,4588 Grm. Kohlenensäure und 0,162 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,142 Grm. Zinkoxyd. Diefs entspricht folgenden Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	29,44	29,63	6 C
Wasserstoff	4,24	4,11	5 H
Sauerstoff	32,91	32,93	5 O
Zinkoxyd	33,41	33,33	Zn.
	100		

Die Zusammensetzung dieses Salzes wird daher durch die Formel $C^6 H^5 O^5 Zn + 2H$ ausgedrückt.

1,2383 Grm. gleichfalls aus der Lösung durch allmähliges Verdunsten angeschossenes aus Milch dargestelltes milchsaures Zinkoxyd verloren dagegen bei 110° — 120° C. ge-

trocknet 0,2257 Grm. Wasser. Diefs entspricht 18,22 pCt. Die Rechnung verlangt für drei Atome Wasser 18,18 pCt. 0,6853 Grm. auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,7438 Grm. Kohlensäure und 0,2585 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,2285 Grm. Zinkoxyd zurück. Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	29,61	29,63	6 C
Wasserstoff	4,19	4,11	5 H
Sauerstoff	32,86	32,93	5 O
Zinkoxyd	33,34	33,33	Zn.
	100	100	

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C^6 H^5 O^5 Zn + 3H$.

Diese Versuche weisen nicht nur die Identität der Säure, welche Liebig und Engelhardt zu ihren Versuchen anwendeten, mit der meinigen nach, sondern sie bestätigen auch ihre Verschiedenheit von der Milchsäure.

Um nun zu untersuchen, ob aus anderen Salzen dieser Säuren, als dem Zink- und dem Kalksalz, welche bisher allein genauer studirt sind, so viel Wasser ausgetrieben werden könne, dafs darin nach dem Trocknen auf sechs Atome Kohlenstoff weniger als fünf Atome Wasserstoff zurückbleiben, habe ich diejenigen Verbindungen dargestellt und analysirt, welche gewöhnlich am leichtesten wasserfrei erhalten werden können, das Blei- und das Silbersalz.

Ersteres wurde erhalten, indem die freie Säure mit überschüssigem Bleioxydhydrat gekocht, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt, und allmählig abgedampft wurde. Hierbei trübte sie sich ein wenig, weshalb ich sie zur Trockne abdampfte und den Rückstand von Neuem in Wasser auflöste. Es blieb ein grauweisses Pulver ungelöst, welches jedoch weder Kohlensäure noch organische Substanz in bedeutender Menge enthielt, also wesentlich aus Bleioxyd bestand. Die nochmals zur Trockne gebrachte Auflösung zeigte keine Spur von Krystallisationsfähigkeit, sondern trocknete zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse ein,

welche anhaltend bei 120° C. erhitzt, nach dem Erkalten rissig und hart wurde, während sie bei erneutem Erhitzen wieder in eine Masse zusammenfloß:

Die Analyse des so erhaltenen Salzes ergab folgende Zahlen:

0,661 Grm. lieferten 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,1555 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0925 Grm. Blei und 0,2895 Grm. Bleioxyd zurück. Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	18,15	18,69
Wasserstoff	2,62	2,60
Sauerstoff	20,36	20,77
Bleioxyd	58,87	57,94
	100	100

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß durch das nochmalige Auflösen der zur Trockne gebrachten Verbindung es mir nicht gelungen war, alles überschüssige Bleioxyd zu entfernen, daß aber auch in diesem Salze die Atomanzahl des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sich wie 6 : 5 verhält. Nimmt man an, daß in dem analysirten Salze noch zwei Proc. Bleioxyd enthalten waren, und rechnet man diese ab, so erhält man folgenden procentischen Gehalt des Bleisalzes:

Kohlenstoff	18,52	18,69	6 C
Wasserstoff	2,67	2,60	5 H
Sauerstoff	20,78	20,77	5 O
Bleioxyd	58,03	57,94	Pb.
	100	100	

Mit dem Reste der Säure stellte ich das Silbersalz auf folgende Weise dar: die freie Säure wurde mit heissem Wasser verdünnt, und mit noch feuchtem Silberoxyd, welches durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit kaustischem Kali und sorgfältiges Auswaschen erhalten worden war, im Ueberschuß versetzt. Die klare Lösung wurde an einem dunklen Orte filtrirt, und unter die Glocke

der Luftpumpe über Schwefelsäure möglichst schnell verdunstet, während zugleich das Licht sorgfältig abgehalten wurde. Das Salz efflorescirte, aber erst nachdem das Wasser fast vollständig entfernt war, schied es sich krystallinisch aus; es ist also in Wasser leicht löslich. Leider stand mir von dieser Verbindung nur so wenig zu Gebote, daß ich nicht wagte, sie an der Luft einzutrocknen, um seinen Gehalt an Krystallwasser zu bestimmen. Ich fürchtete, daß bei der Länge der Zeit, welche dazu erforderlich wäre, eine Zersetzung desselben eintreten könnte, welche die Elementaranalyse, auf die es mir namentlich ankam, nutzlos machen würde. In der That schwärzt sich die Verbindung, welche schön weiß ist, wenn sie sorgfältig gegen das Licht geschützt wird, auch am bloßen Tageslichte sehr leicht.

In warmem Alkohol ist dieses Salz auflöslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung fast vollständig wieder aus; es verhält sich also gegen dieses Lösungsmittel ganz ähnlich, wie das Silbersalz der aus Milch oder Rohrzucker dargestellten Milchsäure. Nach Engelhardt's und Maddrell's Angabe sondert sich jedoch dieses beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Form eines *krystallinischen* Magma's aus. Ich konnte dagegen in dem aus gleicher Lösung sich aussondernden Silbersalz der Säure aus dem Muskelfleisch keine Spur von Krystallisation entdecken. Es schied sich daraus als eine durchscheinende gelatinöse Masse ab, selbst wenn zu seiner Auflösung eine große Quantität Alkohol angewendet worden war. Auch nach 24 Stunden konnten unter dem Mikroskop in derselben nur kleine amorphe Körnchen, aber durchaus keine Krystalle entdeckt werden.

Wenn das Salz bis 100° C. erhitzt wird, so ballt es zusammen ohne grade zu schmelzen, und färbt sich dann leicht dunkel. Auch bei 80° C. färbt es sich etwas gelblich, ohne sich jedoch wesentlich zu zersetzen, wie die folgende Analyse nachweist. Unter der Luftpumpe gelang es mir nicht das Salz vollständig vom Wasser zu befreien. Als es nachher bei 80° C. getrocknet wurde, verlor es noch

fast 1,5 pCt. an Gewicht. In dieser Beziehung verhält sich dieses Salz also wie das entsprechende der Milchsäure.

0,6177 Grm. der bei 80° C. getrockneten Verbindung lieferten 0,4137 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,3375 Grm. Silber zurück. Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	18,26	18,28	6C
Wasserstoff	2,59	2,54	5H
Sauerstoff	20,46	20,31	5O
Silberoxyd	58,69	58,87	Äg.
	100	100	

Auch in diesem Salze sind also auf 6 Atome Kohlenstoff 5 Atome Wasserstoff enthalten, und es ist daher die Vermuthung, welche ich zu Anfang dieser Notiz aufgestellt habe, daß nämlich der Unterschied dieser Säure von der Milchsäure in einem verschiedenen Wassergehalt liegen möchte, durch diese Versuche nicht bestätigt, sondern vielmehr widerlegt worden, und es gewinnt daher Engelhardt's Annahme, wonach der Grund dieses Unterschiedes in der ein- und zweibasischen Natur dieser Säuren gesucht wird, bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Leider bin auch ich, wegen Mangel an Material, für jetzt außer Stande diese Annahme zur Gewifsheit zu erheben.

Jedenfalls folgt aber aus meinen Versuchen, daß diese beiden Säuren als isomerische Verbindungen betrachtet werden müssen. Man kann daher die im Muskelfleisch enthaltene mit dem Namen *Paramilchsäure* bezeichnen.

X. *Ueber die Zusammensetzung des Hisingerits;*
von C. Rammelsberg.

Es ist bekannt, daß die Zusammensetzung dieses Eisensilikats bisher insofern nicht genau bekannt war, als man die relativen Mengen beider Oxyde des Eisens, welche darin enthalten sind, nicht bestimmt hatte. Hisinger analysirte die Abänderung von Riddarhyttan in Westmanland, und nahm für dieselbe den Ausdruck $(\text{Fe} \ddot{\text{Si}} + \text{Fe} \ddot{\text{Si}}) + 6\text{H}$ an, während v. Kobell darin nur 4H setzte. Der Hisingerit von der Gillinge Grube, Svärta Kirchspiel in Södermanland, wurde schon vor langer Zeit von Berzelius untersucht, der aber, wie es scheint, das Resultat für nicht hinreichend brauchbar zur Construction einer Formel hielt. Später erhielten wir von der Varietät von Bodenmais zwei Analysen, von Hisinger und v. Kobell, welcher Letztere den Schluß zog, daß diese Substanz $(\text{Fe}^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 3\text{Fe} \ddot{\text{Si}}) + 15\text{H}$ sey, weshalb er sie als *Thraulit* von dem schwedischen Fossil trennte, obwohl Berzelius die Gründe dazu für nicht ausreichend erklärte. Endlich erhielten wir durch v. Kobell eine direkte Bestimmung des Eisenoxyduls in dem bairischen Mineral; es fanden sich nur 5,7 pCt., wovon noch ein Theil auf Rechnung von beigemengtem Magnetkies kam. Hiernach glaubte von Kobell sich berechtigt, annehmen zu dürfen, der Thraulith enthalte wesentlich nur Eisenoxyd, und sey $\text{Fe} \ddot{\text{Si}} + 3\text{H}$; der schwedische Hisingerit sey aber vielleicht eben auch nichts Anderes.

Man sieht also, daß zur Lösung dieser Frage der Hisingerit von neuem untersucht werden mußte, wozu ich Gelegenheit fand, da einige Stücke von beiden Lokalitäten mir zur Zeit meines Aufenthalts in Stockholm von dortigen Freunden überlassen worden waren.

A. Hisingerit von Riddarhyttan.

Schwarze derbe Masse, zum Theil zerklüftet und mit braunem Ocker bedeckt. Mit Schwefelkies ganz und gar durchwachsen.

Vor dem Löthrohr schmilzt er (wahrscheinlich in Folge des Schwefelgehalts) zu einer schwarzen magnetischen Schlacke.

a) Um die Menge des beigemischten Schwefelkieses zu bestimmen, wurden 0,891 mittelst Königswasser oxydirt. Sie gaben 0,01 Schwefel und 0,82 schwefels. Baryt = 0,1129, zusammen also 0,1229 Schwefel oder 13,8 pCt. Die Kieselsäure betrug 0,212 = 23,79 pCt.

b) 1,176 Grm. wurden mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht. Es lösten sich 0,235 auf, entsprechend 0,297275 Eisenoxyd = 25,28 pCt.

c) 1,722 Grm. gaben, auf gewöhnliche Art untersucht, 0,414 Kieselsäure, 0,967 Eisenoxyd, 0,057 kohlensauen Kalk, 0,016 phosphorsaure Talkerde, und 0,04 Kupferoxyd.

Aus a und c folgt mithin für 100 Theile:

Kieselsäure	24,04	23,79
Eisen	39,30	= 56,15 Eisenoxyd
Kalkerde	1,86	
Talkerde	0,33	
Kupfer	1,85	
Schwefel	13,80	
Sauerstoff	} 18,82	
Wasser		
	<hr/>	
	100.	

$$1,85 \text{ Cu} = 2,32 \text{ Cu} = 0,47 \text{ S.}$$

$$13,80 - 0,47 = 13,33 \text{ S} = 24,99 \text{ Fe} = 11,66 \text{ Fe.}$$

Es bleiben also, da $11,66 \text{ Fe} = 16,66 \text{ Fe}$ sind, $56,15 - 16,66 = 39,45 \text{ Fe}$ für das Silikat.

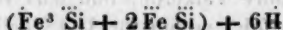
Nun beträgt nach der Bestimmung in b der Oxydgehalt 25,28 pCt., und da $39,45 - 25,28 = 14,17 \text{ Fe} = 12,79 \text{ Fe}$ sind, so müssen die 72,69 Theile des Silikats enthalten:

		oder 100 Thle.	Sauerstoff.
Kieselsäure	24,04	33,07	17,18
Eisenoxyd	25,28	34,78	10,43
Eisenoxydul	12,79	17,59	3,90
Kalkerde	1,86	2,56	0,73
Talkerde	0,33	0,46	0,18
Wasser	8,39	11,54	10,26
	<u>72,69</u>	<u>100.</u>	

Da $2,56 \text{ Ca} = 3,28 \text{ Fe}$, und $0,46 \text{ Mg} = 0,82 \text{ Fe}$ sind, so würde das reine Eisensilikat bestehen aus:

Kieselsäure	32,71
Eisenoxyd	34,41
Eisenoxydul	21,46
Wasser	<u>11,42</u>
	100.

Da die Sauerstoffmengen von Fe, Fe, Si und H sich augenscheinlich $= 1 : 2 : 3 : 2$ verhalten, so muß die Formel



seyn, welche folgende Zusammensetzung fordert:

Kieselsäure	30,06
Eisenoxyd	34,76
Eisenoxydul	23,46
Wasser	<u>11,72</u>
	100.

Diese einfache Zusammensetzung weicht allerdings sehr von Hisingers Analyse ab, wonach das Mineral 36,3 Kieselsäure, 44,39 Eisenoxidoxydul, 20,7 Wasser enthalten sollte.

B. Hisingerit von der Gillinge Grube.

Von ähnlicher Beschaffenheit wie A., nur ohne den braunen Anflug und eingesprengten Schwefelkies.

Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, jedoch bedeckt sich die Oberfläche mit Blasen. In der äußeren Flamme wird er in Folge von Oxydation braun.

a)

a) 1,305 Grm. wurden mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer behandelt; es hatten sich 0,097 von letzterem aufgelöst, = 0,1229 Eisenoxyd.

b) 0,572 mit derselben Säure zersetzt, gaben 0,184 Kieselsäure, 0,227 Eisenoxyd, 0,056 kohlensauren Kalk und 0,067 phosphorsaure Talkerde.

Hiernach enthalten 100 Theile:

		Sauerstoff:
Kieselsäure	32,18	16,72
Eisenoxyd	30,10	9,03
Eisenoxydul	8,63	1,91
Kalkerde	5,50	1,56
Talkerde	4,22	1,66
Wasser	19,37	17,22
	100.	

Da das Aequivalent für die Ca 7,04 Fe, und für die Talkerde 7,56 desselben sind, so würde das reine Eisensilikat bestehen aus:

Kieselsäure	30,68
Eisenoxyd	28,70
Eisenoxydul	22,15
Wasser	18,47
	100.

und da die Sauerstoffmengen von R, Fe, Si und H hier = 1 : 2 : 3 : 3 sind, so ist die Formel



berechnet zu:

Kieselsäure	28,40
Eisenoxyd	32,83
Eisenoxydul	22,16
Wasser	16,61
	100.

Der Hisingerit von der Gillinge Grube enthält dadurch anderthalb Mal so viel Wasser als der von Riddarhyttan.

Berzelius giebt nun freilich ganz andere Werthe, nämlich 27,5 Kieselsäure, 51,5 Eisenoxyd, 5,5 Thonerde, 0,77 Manganoxyd, 11,75 Wasser, = 97,02 und kein Eisenoxydul; doch hat er, wie schon bemerkt, auf diese Analyse niemals einigen Werth gelegt. Bemerken muß ich aber, daß in dem von mir untersuchten Mineral 68,7 pCt. eines glimmerartigen oder chloritischen grünen Minerals in Form feiner Blättchen enthalten waren, die von der Säure nicht angegriffen wurden, und bei der Mittheilung des Resultats schon in Abzug gebracht sind.

Da ich den Hisingerit von Bodenmais oder v. Kobell's Thraulit nicht untersucht habe, so kann ich nicht beurtheilen, ob derselbe wirklich nur Eisenoxydsilikat enthält. v. Kobell hat zwar nur 5,7 pCt. Oxydul darin gefunden, allein es wäre möglich, daß die von ihm angewandte Methode zu einem Irrthum verleitet hätte. Ich habe nämlich gefunden, daß, wenn man ein Eisenoxydoxydulsilikat durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze, ohne die Kieselsäure abzufiltriren, mit kohlensaurem Baryt fällt, in der Flüssigkeit fast kein Eisenoxydul zurückbleibt, indem es in Form von Silikat sich niederschlagen scheint.

Dem Hisingerit am nächsten steht unstreitig der *Cronstedtit*, welcher nach Steinmann's und v. Kobell's Untersuchung die Formel $\text{Fe}^3 \text{Si} + \text{Fe}^2 \text{H}^2$ erhalten hat, worin ein Theil Fe durch Mn und Mg ersetzt ist. Das mehrerwähnte Sauerstoffverhältniß ist hier = 8,6 : 10,6 : 11,66 : 9,51, wahrscheinlich in Folge eines Ueberschusses an Kieselsäure, denn die Analyse giebt $3\frac{1}{2}$ pCt. zuviel.

Der von mir untersuchte *Thuringit* Breithaupt's ist ein wasserhaltiger reiner Eisenlivrit ($3\text{Fe}^3 \text{Si} + \text{Fe}^2 \text{Si}$) + 9H, und enthält bei gleicher Menge Eisenoxyd und Wasser 3mal soviel Eisenoxydul und $\frac{4}{3}$ mal so viel Kieselsäure als der Hisingerit von der Gillinge Grube.

Der Hisingerit von der Gillinge Grube enthält jedoch an-
derhalb 1 Mal so viel Wasser als der von Bodenmais.

XI. *Nachträgliche Bemerkungen über das spezifische Gewicht des pulverförmigen Platins; von Gustav Rose¹⁾.*

Bei meinen Untersuchungen über das spezifische Gewicht der pulverförmigen Körper hatte ich auch das spezifische Gewicht des pulverförmigen Platins zu bestimmen versucht, und dasselbe = 26,1418 bei 15,7° C. Temperatur gefunden. Da diese Zahl das spezifische Gewicht des Platins in größeren Rücken mehr übersteigt, als bei den übrigen Metallen, die ich in dieser Rücksicht untersucht hatte, der Fall ist, so war es schon damals, als ich diese Versuche anstellte, mein Wunsch, die Versuche mit dem Platin zu wiederholen, doch fehlte es mir damals dazu an Material. Ich habe diess im vergangenen Winter nachzuholen angefangen, und wenngleich die Versuche in diesem Sommer nicht weiter geführt werden konnten, so ziehe ich doch vor, diejenigen die ich angestellt habe, einstweilen bekannt zu machen, da ich jetzt sobald nicht dazu gelangen möchte sie zu beenden, und da sie, wenn auch ein untereinander sehr abweichendes Resultat, doch stets eine niedrigere Zahl geliefert haben, als bei dem früheren Versuche.

Der von mir angewandte Platinmohr war nach verschiedenen Methoden bereitet worden.

Bei dem Versuche 1 und 2 dadurch, daß eine Auflösung von Platin in Königswasser mit weinsaurem Kali versetzt und erhitzt wurde.

Beim V. 3 durch Fällung einer Auflösung von Kaliumplatinchlorid in Wasser vermittelt Zink.

Beim V. 4 durch Fällung einer Auflösung von Platinchlorür in Wasser vermittelt Kali und Alkohol.

1) Mit Bezug auf meine Abhandlung: Ueber die Fehler, welche in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Körper entstehen, wenn man dieselben im Zustande der feinsten Vertheilung wägt; diese Annalen Bd. 73, S. 1.

Außerdem wurde noch das specifische Gewicht bestimmt:
 5. Von Platinschwamm, der durch schwaches Erhitzen von Platinsalmiak und durch Ausfließen der erhitzten Masse erhalten war, so wie auch

6. von Iridiumscharf, das aus einer Auflösung von platinhaltigem Iridiumsalmiak, den ich schon vor längerer Zeit von Hrn. Sobolewsky in Petersburg erhalten hatte, über dessen sonstige Beschaffenheit ich aber sonst keine Versuche angestellt habe, durch Reduction mit Zink dargestellt war.

Die Probe zu den Versuchen 1 und 2 war, wie die, welche zu dem früheren Versuche gedient hatte, in dem Laboratorium von Hrn. Mitscherlich dargestellt, und mir von demselben gefälligst mitgetheilt, die übrigen waren sämmtlich in dem Laboratorium meines Bruders bereitet.

Die Versuche gaben folgende Resultate:

N ^o	Absolutes Gewicht in Grammen	Gewichtsverlust im Wasser	Temp. des Wassers in 100 th. Scala.	Spec. Gew. bei der beobachteten Temp.	Spec. Gewicht bei 14° R.
1	3,1010	0,1479	12,8°	20,967	20,9815
2	3,2319	0,1557	11,8	20,757	20,7737
3	4,7585	0,2081	5,8	22,865	22,8926
4	4,3852	0,1992	10,5	22,014	22,0345
5	4,6421	0,2793	11,4	16,620	16,6340
6	10,3337	0,5559	8,8	18,589	18,6088

Der durch Fällung einer Auflösung von Kaliumplatinchlorid mittelst Zink dargestellte Platinmohr war besonders fein, und ich beobachtete bei ihm eine schnell vorübergehende Feuererscheinung, als er, nachdem er im Wasser gewogen und im Luftbade getrocknet war, geglüht wurde. Die Feuererscheinung ist ähnlich der, welche man beim Glühen des auf nassem Wege bereiteten Chromoxyduls und Eisenoxyds erhält.

Nicht weniger fein als der genannte ist auch der durch Fällung von Platinsalmiak mittelst Zink dargestellte Platinmohr. Ich habe auch von diesem das specifische Gewicht zu bestimmen versucht. Als ich aber hierbei den in dem

Tiegel befindlichen Mohr in Wasser gehängt hatte, um sein Gewicht unter Wasser zu bestimmen, bemerkte ich, daß sich beständig aus ihm, wenn auch nur sehr langsam, Luftblasen entwickelten, die sich zum Theil an den Rand oder den Henkel des Tiegels festsetzten. Ob diese Luftblasen sich auch schon früher in dem mit Wasser gefüllten Glase, worin der Platinmohr enthalten war, wie ihn mein Bruder mir übergab, entwickelt hatten, habe ich nicht bemerkt, ist aber wohl wahrscheinlich. Ich suchte die Luftblasen von dem Rande und Henkel des Tiegels mit einem Pinsel zu entfernen; sowie ich aber eine solche abgestoßen hatte, bildete sich bald darauf stets wieder eine neue. Ich liefs deshalb den Tiegel mit dem Mohr einen Tag in dem Wasser hängen, als ich jedoch den folgenden Tag hinzukam, sah ich nicht allein eine Menge Blasen an dem Henkel und dem Haare, woran derselbe aufgehängt war, sitzen, sondern diese hatten auch ganze Streifen von Platinmohr mit in die Höhe gerissen, die nun wie ein Schleier von dem Henkel und dem Haare herunterhingen. Ich nahm nun den Tiegel aus dem Wasser, und liefs ihn eine Zeit lang in heißem Wasser hängen, wobei sich noch viel Luftblasen entwickelten, liefs dann das Ganze erkalten, und bestimmte nun das specifische Gewicht. Ich fand es aber jetzt nur 14,8911 bei 13,4° C. Ich habe den Versuch nicht wiederholt, und wage daher auch nicht anzugeben, worin die Ursache dieses so außerordentlich niedrigen specifischen Gewichtes liege.

Ich benutze diese Gelegenheit, um hierbei einen Fehler zu berichtigen, der in der früheren Abhandlung (diese Ann. Bd. 73. S. 1) bei der Reduction des specifischen Gewichtes auf die Temperatur von 14° R. gemacht ist, und ich will zu dem Ende die sämtlichen Resultate der Wägungen mit den berichtigten Reductionen hersetzen. Dieselben geschahen hierbei mit Hülfe der neuen Tabellen über das specifische Gewicht des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen, wie sie Hällström in diesen Annalen Bd. 34, S. 247 geliefert hat.

I Specifisches Gewicht des Goldes und Silbers in größeren Stücken.

I. Gold.

A. Aeltere Versuche.

a) Für sich geschmolzenes Gold.

N ^o	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
1.	19,3230	4 Wägungen
2.	19,3371	8 "
3.	19,3252	3 "
4.	19,3316	5 "

b) Unter einer Decke von kohlensaurem Natron geschmolzenes Gold.

N ^o	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
5.	19,3334	1 Wägung
6.	19,3206	3 Wägungen

c) Unter einer Decke von Borax geschmolzenes Gold.

N ^o	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
7.	19,3420	1 Wägung
8.	19,3260	4 Wägungen

Der Versuch 5 war bei einer Temperatur des Wassers von 10,9° R. gemacht, und gab hierbei das specifische Gewicht 19,322; der Versuch 7 bei 10,7° R. und gab das specifische Gew. 19,330. Die übrigen Versuche waren sämtlich nach den älteren Hällström'schen Tabellen und früher richtig auf die Temperatur der größten Dichtigkeit des Wassers reducirt, und sind mittelst der neueren auf die Temperatur 17,5 C. oder 14° R. gebracht. Durch die Benutzung der älteren und neueren Tabellen entsteht hier allerdings eine kleine Unrichtigkeit, die aber zu unbedeutend ist, um hier in Anschlag gebracht werden zu können. Ich erhielt aber bei den Versuchen 1, 2, 3, 4, 6, 8 für die Temperatur der größten Dichtigkeit 4,1 C. nach den älteren

ren Tabellen die Zahlen 19,2991; 19,3131; 19,3013; 19,3076; 19,2967; 19,3021.

B. Neuere Versuche.			
Specificsches Gewicht			
		bei der beobachteten Temperatur des Wassers von	auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
Gold, welches im Thontiegel mit Borax und Salpeter geschmolzen war	19,283	11,8° C.	19,2985
Dasselbe, nachdem es auf der Münze zusammengepreßt war	19,324	16,2	19,3282
Dasselbe von Neuem im Graphittiegel geschmolzen	19,296	15,6	19,3022
Dasselbe wiederum auf der Münze zusammengepreßt	19,332	16,3	19,3369
Gold, unter einer Decke von Chlornatrium geschmolzen	19,284	13,0	19,2969
Dasselbe auf der Münze zusammengepreßt	19,304	15,8	19,3094
Dasselbe von Neuem im Graphittiegel geschmolzen	19,300	16,0	19,3048
Dasselbe wiederum auf der Münze zusammengepreßt	19,3103	17,0	19,3120
Gold, mit Oxalsäure reducirt, und im Graphittiegel geschmolzen	19,308	13,8	19,3189
Dasselbe auf der Münze zusammengepreßt	19,334	17,3	19,3347

2. Silber.

A. Aeltere Versuche.

Nr.	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
1.	10,5287	13 Wägungen
2.	10,5237	4 " "
3.	10,5283	8 " "

Die specifischen Gewichte waren, wie bei dem Golde, schon früher mittelst der älteren Hällström'schen Tabellen auf die Temperatur der größten Dichtigkeit des Wassers gebracht, und dann mittelst der neuen auf 17,5 C. reducirt. Ich fand aber die spec. Gew. bei der ersteren Temperatur bei 1 = 10,5157, bei 2 = 10,5107, bei 3 = 10,5152.

B. Neuere Versuche.

	Specifisches Gewicht		
	bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
Silber, im Thontiegel unter einer Decke von Chlornatrium geschmolzen	10,5094	14,6° C.	10,5142
Dasselbe, auf der Münze zusammengepresst	10,5613	20,2	10,5537

II. Specifisches Gewicht des Goldes, Silbers und Platins im pulverförmigen Zustande.

1. Gold.

a) Mit Eisenvitriol gefällt.

aa) Im Platintiegel gewogen.

N ^o	Specifisches Gewicht		
	bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
1. a.	19,7578	14,8° C.	19,7663
b.	19,7576	12,6	19,7702
2.	19,8260	13,5	19,8380
3.	20,7000	13,4	20,7128
4.	19,7536	13,9	19,7645
5.	19,6124	16,6	19,6154
6. a.	19,5492	15,0	19,5571
b.	19,5501	17,5	19,5501
7.	19,5677	18,2	19,5653

bb) Im Glaskolben gewogen.

8. | 20,2617 | 18,0 | 20,2599

b) Mit Oxalsäure gefälltes Gold.

Im Platintiegel gewogen.

9. | 19,4863 | 15,0 | 19,4941

2. Silber.

Specifisches Gewicht

N ^o	bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. re- ducirt
1.	10,5532	14,3° C.	10,5585
2.	10,6192	14,1	10,6247

3. Platin.

1.	26,1488	15,7	26,1565
----	---------	------	---------

III. Specifisches Gewicht des schwefelsauren Baryts.

1. Größere Krystalle.

N ^o	Fundort.	Specifisches Gewicht		
		bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. re- ducirt
1.	Silbach in Westphalen	4,4864	19,0° C.	4,4852
2.	Ein anderer Krystall daher	4,4863	16,3	4,4872
3.	Przibram in Böhmen	4,4861	20,0	4,4840
4.	Champeix in der Auvergne	4,4808	16,0	4,4819
5.	Mehrere Bruchstücke daher	4,4791	18,6	4,4782
6.	Das größte derselben	4,4791	19,6	4,4773
7.	Dufon in Cumberland	4,4785	16,2	4,4794

2. Chemischer Niederschlag.

1.	Fällung einer Auflösung von Chlorbarium durch Schwefelsäure	4,5229	14,0	4,5253
2.	Eine eben solche Fällung	4,5312	22,0	4,5271

3. Zerriebene Krystalle.

1.	Von Champeix in der Auvergne	4,4825	20	4,4804
2.	Von Dufon in Cumberland	4,4799	18	4,4794

XII. Ueber das weinsaure Strontian-Antimonoxyd und eine Verbindung desselben mit salpetersaurer Strontianerde; von Friedrich Kessler.

Vermischt man die in der Wärme gesättigten Auflösungen von gleichen Aequivalenten weinsauren Kali-Antimonoxyds und salpetersauren Strontians, so erhält man die dem Brechweinstein analog zusammengesetzte Strontianverbindung in Form eines krystallinischen Niederschlages, der mit der Flüssigkeit eine breiartige Masse bildet. Von der anhängenden Lauge befreit man diesen Niederschlag durch Waschen mit heissem Wasser, in welchem er fast unlöslich ist. Um dieses Salz in grösseren Krystallen zu erhalten, trägt man es in eine kalte Auflösung von salpetersaurem Strontian, worin es sich leichter und schneller als in kaltem Wasser auflöst, und erhitzt diese Auflösung dann allmählig bis 100° , wobei sich das weinsaure Strontian-Antimonoxyd an den Wänden des Gefässes in kleinen Prismen ausscheidet. Eine mit dem Salze angestellte Analyse gab folgende Resultate:

0,9940 Grm. wurden in Wasser gelöst, durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und 0,5178 Grm. Schwefelantimon erhalten. Nachdem das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen wieder ausgetrieben und die Flüssigkeit filtrirt war, wurden durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak 0,2160 Grm. kohlensaurer Strontian niedergeschlagen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft, der Rückstand mit Hülfe von etwas Ammoniak in wenig Wasser gelöst, Essigsäure im Ueberschuss und das vierfache Volum absoluten Alkohols zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde das vollständig abgesetzte zweifach weinsaure Ammoniak auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Seine Menge betrug 0,4932 Grm.

Da das zweifach weinsaure Ammoniak nach der Formel

NH^3O , $\text{HO} + \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ zusammengesetzt ist, so ist die Zusammensetzung des Strontiansalzes:

	Gefunden:	Atom:	Berechnet:
Sr O	15,26	1	15,43
Sb O ³	45,25	1	45,40
C ⁸ H ⁴ O ¹⁰	39,22	1	39,17
	<u>99,73</u>		<u>100,00</u>

In höherer Temperatur verändert sich die Weinsäure in diesem Salze nicht so leicht wie in dem entsprechenden Kali- oder Barytsalze. 1,6546 Grm. hatten nach sechsständigem Erhitzen bei 210° nur 0,0040 Grm., also nicht ganz $\frac{1}{4}$ Proc. an Gewicht verloren.

Der Umstand, daß dieses Salz in einer Auflösung von salpetersaurem Strontian sich leichter als in reinem Wasser löst, beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes, das leicht in schönen und großen Krystallen erhalten werden kann, wenn man eine Auflösung von 1 Theil salpetersaurem Strontian in 2 Theilen Wasser, bei einer Wärme von 30 bis 35°, längere Zeit mit einem Ueberschuß des weinsäuren Strontian-Antimonoxys (das so fein als möglich zerrieben seyn muß) digerirt und dann die Lösung bei etwa 20° der freiwilligen Verdunstung überläßt.

Diese Krystalle lösen sich leicht in kaltem Wasser auf, ihre gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen das weinsäure Strontian-Antimonoxyd in deutlichen Krystallen aus, die sich in der überstehenden Flüssigkeit, auch nach sehr langer Zeit in der Kälte nicht vollständig wieder auflösen, sondern erst, wenn ein Ueberschuß von salpetersaurem Strontian hinzugesetzt wird.

Legt man einen Krystall in kalte concentrirte Schwefelsäure, so wird er gar nicht verändert. In der Wärme wird er mit Geräusch aufgelöst, und bei fortgesetztem Erhitzen entwickeln sich, ohne daß die Auflösung gefärbt wird, aus derselben erst Kohlenoxydgas, dann Stickstoffoxydgas, zuletzt, indem die Flüssigkeit allmählig eine braune Färbung annimmt, schweflige Säure.

Die Krystalle, für sich über der Lampe erhitzt, verlieren erst Wasser, dann verglimmen sie plötzlich, ohne schwarz zu werden, zu einer porösen Masse, die im Inneren noch eine Zeitlang fortglüht.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise wie das vorhergehende analysirt.

I. 1,6566 Grm. gaben mir

0,5370 Grm. Schwefelantimon,

0,4510 „ kohlen-sauren Strontian,

0,5014 „ zweifach weinsaures Ammoniak.

II. 1,8434 Grm., bei 200° erhitzt, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahmen, verloren im Ganzen 0,3397 Grm.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

	Gefunden:		Berechnet:	
			nach der Formel	nach der Formel
	I.	II.	Sr Sb T, Sr N + 11 H.	Sr Sb T, Sr N + 12 H.
SrO	19,13		19,19	18,87
SbO ³	28,02		28,23	27,77
C ⁶ H ⁴ O ¹⁰	23,92		24,35	23,96
NO ⁵			9,96	9,80
HO		18,43	18,27	19,60
			100,00	100,00.

Obgleich die erste Formel besser mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt, halte ich doch die letzte, wegen der geraden Anzahl von Wasseratomen, für die richtige, und es läßt sich dann der zu niedrig gefundene Wassergehalt vielleicht dadurch erklären, daß die Krystalle sehr leicht etwas verwittern, während man sie von der schwerflüssigen Mutterlauge befreit.

Dieses Salz ist das einzige bis jetzt bekannte Beispiel einer chemischen Verbindung zwischen einem einfachen und einem Doppelsalze.

XIII. *Ueber die verschiedene Zunahme der magnetischen Anziehung und diamagnetischen Abstossung bei zunehmender Kraft des Elektromagneten; von Plücker.*

(Note zu den Abhandlungen Bd. 72, V., Bd. 73., XVII., Bd. 74., I. §. 4.)

1. **E**ins der überraschendsten Resultate, zu denen ich in meinen magnetischen Experimental-Untersuchungen gekommen bin, ist unstreitig dasjenige, wonach, bei zunehmender Kraft des Elektromagneten — insbesondere auch durch gröfsere Annäherung an die Pole desselben — die diamagnetische Erregung in viel rascherem Verhältnisse zunimmt als die magnetische. Dieses Resultat durch neue Versuche aufser allem Zweifel zu setzen, ist die Absicht dieser kurzen Note.

Auf diesen Gegenstand wurde meine Aufmerksamkeit zuerst gerichtet durch die Beobachtung, dafs ein Stückchen Baumrinde, ein Stückchen Kohle und überhaupt jeder aus magnetischen und diamagnetischen Substanzen in solchem Verhältnisse gemischte Körper, dafs weder Magnetismus noch Diamagnetismus stark vorherrscht — zwischen den beiden Polen schwingend aufgehängt, sich bei gröfserer Polnähe *diamagnetisch*, bei geringerer *magnetisch* verhält. Später zeigte sich, dafs dieselbe Umkehrung von Diamagnetismus in Magnetismus erfolgt, wenn wir, ohne dafs die Entfernung der Pole sich ändert, den Elektromagnetismus ein Mal durch eine geringere, das andere Mal durch eine gröfsere Anzahl von Trögen erregen. Durch eine Modification dieses Versuches ergibt sich eine *neue Bestätigung* unseres Gesetzes. Wenn man nämlich den Polen des Elektromagneten eine etwas gröfsere Entfernung giebt, und das Kohlenstückchen so lang nimmt, dafs es eben noch zwischen denselben frei schwingen kann, so ändert sich, während es schwingt, namhaft seine Entfernung von den Po-

len: es kann also, bei Anwendung einer gehörigen Stromstärke, weder in der axialen, noch in der äquatorialen Lage zur Ruhe kommen, sondern es muß eine ganz bestimmte *Mittellage* annehmen. Wirklich stellte sich ein Stückchen Kohle 27^{mm} lang und 6^{mm} dick, bei Anwendung von einem Troge entschieden magnetisch, bei Anwendung von sieben Trögen sehr entschieden diamagnetisch, während es, bei Anwendung von drei Trögen, um eine solche feste Gleichgewichtslage seine Schwingungen machte und in derselben zur Ruhe kam, die mit der axialen Lage einen Winkel von ungefähr 40° bildete.

2. Wer sich mit den Untersuchungen über das magnetische und diamagnetische Verhalten zusammengesetzter Körper, namentlich vegetabilischer und animalischer Substanzen, beschäftigt, findet häufig, daß der aufgehängte Körper entschieden eine schiefe, weder axiale noch äquatoriale, Lage annimmt: der letzte Versuch führt dieses bisher nicht erklärte Factum auf die Grunderscheinungen, wie sie Hr. Faraday entdeckt hat, zurück, indem er zugleich die Mischung magnetischer und diamagnetischer Substanzen in dem schwingenden Körper nachweist und anzeigt, daß wir durch Schwächung oder Verstärkung des Stromes den Körper entschiedener in die magnetische oder diamagnetische Lage bringen können.

3. Die in dem Vorstehenden beschriebenen Erscheinungen treten so stark hervor, daß ich nicht daran zweifeln konnte, daß das fragliche Gesetz sich auch unmittelbar durch die Wage werde nachweisen lassen. Hiernach habe ich in §. 4. meiner Abhandlung über magnetische und diamagnetische Intensitäts-Bestimmung im 74. Bande Versuche mitgetheilt, die aber nur dann Beweiskraft haben, wenn wir bei Anstellung derselben gewisse Gränzen nicht überschreiten. Wenn wir nämlich an einem Arme einer Wage, dicht über den genäherten Polen, ein mit Quecksilber gefülltes Ubrglas aufhängen und äquilibriren, es dann, nach Erregung des Stromes, angezogen wird, und nach Auflegung eines Uebergewichtes von den Ankern losreißt, aber in

der geringen Entfernung von 1^m in stabiler Gleichgewichtslage festgehalten wird, und erst beim Oeffnen der Kette, in Folge des Uebergewichtes, von den Polen fortgeht: so ist diese Erscheinung unwiderruflich eine Folge davon, daß die Abstossung der diamagnetischen Bestandtheile des mit Quecksilber gefüllten Uhrglases mit der Entfernung rascher abnimmt, als die Anziehung der magnetischen Bestandtheile desselben. Diefs war der Versuch, den ich zuerst zur weiteren Prüfung des Gesetzes anstellte.

4. Die beschriebene Erscheinung findet fortwährend statt, wie sehr wir auch, durch Wahl anderer Substanzen, die magnetische Anziehung verstärken mögen, nur daß dann die Gleichgewichtslage in einer größern Entfernung von den Polen eintritt, wobei der lange und keinesweges leichte Balken meiner Wage, in Folge des größern Uebergewichtes, eine schiefere Lage annimmt. Hier muß ich mich indess einer Uebereilung anklagen, indem ich keine Unterscheidung zwischen den Versuchen mit stark magnetischen und schwach magnetischen Mischungen machte, einer Uebereilung, die ich um so weniger beschönigen kann, als ich der paradoxen Resultate, die die gleiche Deutung *aller* gab, mir recht wohl bewußt war. Indem wir nämlich ein Uebergewicht auflegen, das die Wage aus der horizontalen Lage herausbringt, kommt dadurch, in demselben Sinne wirkend als die diamagnetische Abstossung, das Bestreben der Wage hinzu, in die schiefe Gleichgewichtslage zu kommen. Während diefs Bestreben in dem ersten Versuche gegen die magnetischen und diamagnetischen Kräfte vernachlässigt werden kann, bedingt es, bei Anwendung von stärker magnetischen Substanzen, die sogar nichts Diamagnetisches zu enthalten brauchen, und bei der entsprechenden größern Entfernung von den Polen, *ausschließlich* die beobachtete Erscheinung. Es braucht nur, indem die Wage aus der schiefen Gleichgewichtslage durch die magnetische Anziehung den Polen genähert wird, diese Anziehung durch die größere Annäherung weniger zu wachsen, als das Bestreben der Wage in die schiefe Gleichgewichtslage zurück-

zukehren. Immerhin aber möchte noch, bei ein und derselben Reihe von Versuchen, die falsche Deutung einiger derselben auf die Deutung der andern einen Schein von Unsicherheit werfen und diese sogar auch dann noch verdächtigen, wenn wir zur Anstellung derselben uns einer *kleinen* und empfindlichen Wage bedienten. Darum habe ich in den folgenden Nummern, die bestimmt sind die 52. und 55. Nummern der zuletzt angeführten Abhandlung zu ersetzen, die frühern Versuche so abgeändert, daß das fragliche Gesetz über die verschiedene Ab- und Zunahme von Magnetismus und Diamagnetismus unzweifelhaft und in der augenfälligsten Weise daraus folgt.

5. Ich hing wiederum ein Uhrglas, in welches ich ein abgerundetes Stück Wismuth legte, in gewohnter Weise über die genäherten Pole an den einen Arm meiner großen Wage, und brachte diese dann durch Tariren in die horizontale Gleichgewichtslage. Es war zugleich eine Vorrichtung angebracht, um durch Heben und Senken der Wage, ohne das obige Gleichgewicht zu stören, das Uhrglas in eine beliebige Entfernung über den Polen zu bringen. Nachdem diese bestimmt worden war, wurde der Elektromagnetismus nach einander durch eine verschiedene Anzahl von Grove'schen Trögen hervorgerufen. Dann mußte sich Magnetismus und Diamagnetismus bezüglich durch die Anziehung und Abstofsung des Uhrglases offenbaren. Die Größe dieser Anziehung und Abstofsung, durch die Hebung und Senkung des Uhrglases gemessen, ist in der nachfolgenden Versuchsreihe zur Schätzung der überwiegenden magnetischen Kraft angegeben ¹).

I. Bei

- 1) Es handelt sich hierbei nicht um quantitative Maalsbestimmungen, sondern nur um qualitative Versuche. Wäre ersteres der Fall, so könnten wir die Gewichte im Voraus bestimmen, die, bei der gegebenen Belastung, einen gegebenen Ausschlag der Wage — oder, was dasselbe ist, einer gegebenen Senkung oder Hebung des Uhrglases — entsprechen, und müßten dann, indem wir diese Gewichte als das Maals der magnetischen Anziehung oder diamagnetischen Abstofsung betrachten, als entsprechende Entfernung diejenige nehmen, bei welcher das Uhrglas ins

I. Bei Berührung der Anker durch das Uhrglas.

Anzahl der Tröge:	8	Abstoßung:	5 ^{mm} ,0
" " "	2	"	0,5 (kaum)
" " "	1		keine merkliche Wirkung.

II. Bei einer Hebung des Uhrglases von 1^{mm},5.

Anzahl der Tröge:	8	Abstoßung:	3 ^{mm} ,5
" " "	4	"	2,25
" " "	3	"	1,5
" " "	2	"	0,5
" " "	1	Anziehung:	1,0

III. Bei einer Hebung des Uhrglases von 3^{mm},5.

Anzahl der Tröge:	8	Abstoßung:	1 ^{mm} ,0
" " "	4	Anziehung:	1,0
" " "	1	"	3,0

IV. Bei einer Hebung des Uhrglases von 5^{mm},5.

Anzahl der Tröge:	8	Anziehung:	3 ^{mm} ,0
" " "	1	"	3,25.

V. Bei einer Hebung des Uhrglases von 8^{mm},5.

Anzahl der Tröge:	8	Anziehung:	5 ^{mm} ,0
" " "	1	"	ebenso:

Wir ersehen, um nur ein paar Momente aus der vorstehenden Beobachtungs-Reihe hervorzuheben, wie bei derselben Aufhängung des Uhrglases mit dem darin liegenden Wismuthstücke, die ganze Masse bei einer Erhebung von 3^{mm},5 über den Polen, je nachdem wir den Strom durch *acht* oder durch *vier* Tröge erregen, mit ungefähr gleicher Kraft ein Mal *diamagnetisch abgestoßen* und das andere Mal *magnetisch angezogen* wird; dafs ferner die magnetische Kraft bedeutend *zunimmt*, wenn wir den Elektromagneten dadurch *schwächen*, dafs wir statt der *vier* Tröge nur *einen* einzi-

Gleichgewicht kommt. Bei der fraglichen Schätzung ist hierbei Rücksicht zu nehmen; in der obigen Versuchsreihe sind die Kräfte keinesweges den Ausschlägen proportional.

Ein zweites Mittel die Anziehung und Abstoßung bei verschiedener Kraft und bei verschiedenen Entfernungen zu messen, wäre die Bestimmung der Gewichte, bei welcher das Uhrglas — oder statt desselben jeder andere Körper — in der von mir angewandten Weise abgezogen wird.

gen Trog anwenden. Eben so deutlich tritt hervor, wie die, einer Schwächung der Kraft des Elektromagneten entsprechende, gröfsere Entfernung von den Polen desselben, die gleiche Wirkung hervorbringt. Ist bei einer gegebenen Stromstärke magnetische Anziehung vorhanden, so erhalten wir die grösste Wirkung *nicht* in der grössten Nähe der Pole; im Gegentheile diese grösste Wirkung findet in einer namhaften Entfernung von den Polen statt; sie nimmt mit einer Annäherung an denselben, wenn der Elektromagnet stark genug ist, bis zum Verschwinden ab und dann zeigt sich, bei fortwährender Annäherung, diamagnetische Abstofsung, die, bis zur Berührung der Pole, stetig zunimmt. Bei Anwendung von *acht* Trögen liegt der Indifferenzpunkt in einer Entfernung von den Polen, die ungefähr 4^{mm} beträgt, bei blofs *vier* Trögen den Polen um 1^{mm} bis 2^{mm} näher. Das Maximum der magnetischen Wirkung scheint beidemal, wenigstens bei acht Trögen, in einer Entfernung von 8^{mm} noch nicht erreicht.

6. Bei Anstellung der Versuche der vorigen Nummer begegnen wir, in constanter Weise, der Beobachtung, dafs selbst in dem Falle entschiedener diamagnetischer Wirkung, im Momente des Schliessens nicht Abstofsung, sondern vielmehr sehr merkliche Anziehung stattfindet, und diese erst nach einiger Zeit in Abstofsung sich verwandelt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dafs, nachdem die Kette geschlossen ist, die Kraft des Magneten nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen Zeit, ihre ganze Stärke erhält ¹⁾. Die fragliche Beobachtung ist also eine *neue Bestätigung* unseres Gesetzes.

- 1) Diese bekannte Thatsache wird, was schon Hr. Faraday bemerkt hat, sehr schön sichtbar gemacht in der Drehung der Polarisations-Ebene durch den Elektromagneten, die nach Schliessung der Kette noch einige Zeit hindurch zunimmt. Wir können sie auch für den Tastsinn bemerklich machen, wenn wir auf die beiden Polflächen Halbanker aufsetzen und dieselben so annähern, dafs sie durch Erregung des Elektromagnetismus zusammenschlagen würden, aber, um dieses zu verhindern, eine Korkscheibe dazwischen bringen. Berühren wir dann, während des Schliessens, die beiden Halbanker mit einer Fingerspitze, so

7. Dieses Gesetz, daß nämlich die magnetische Anziehung mit der Entfernung langsamer abnimmt, als die diamagnetische Abstofsung, erklärt vollständig alle in dieser Note erwähnten Erscheinungen, als deren allgemeinen Ausdruck wir dasselbe ansehen können. Wollte man gegen diese Auffassung einen Einwurf daraus entnehmen, daß ich überall nur magnetische und diamagnetische Substanzen *zusammen* anwende, so müßte man die beobachteten Erscheinungen einer gegenseitigen Einwirkung der beiderartigen Substanzen zuschreiben. Aber das diamagnetische Wismuth berührt in den Versuchen der 5. Nummer in wenigen Punkten bloß das magnetische (freilich auch diamagnetische Substanzen enthaltende) Uhrglas und wie wäre da an eine Einwirkung zu denken. Directe Abwägungen, in so weit sie bloß das Gesetz bestätigen sollen, sind leicht anzustellen. Handelt es sich aber um vollständige Versuche, so ist vorher vor Allem die Frage zu beantworten, ob *rein chemische Verbindungen*, im Gegensatze von Lösungen magnetischer Salze im Wasser, von Legirungen magnetischer und diamagnetischer Metalle, von vegetabilischen und animalischen Substanzen die Eisen aufgenommen haben — sich auch entweder *rein magnetisch* oder *rein diamagnetisch* verhalten. Es scheint mir dieses sehr wahrscheinlich und dann hätten wir, in vielen Fällen ein neues Kriterium für eine chemische Verbindung. Ich werde hierauf später zurückkommen.

Bonn den 1. October 1848.

fühlen wir deutlich, wie der Kork allmählig immer mehr zusammengedrückt wird.

XIV. Ueber die magnetische Circularpolarisation; von Hrn. A. Bertin.

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXIII. p. 5.* — Eine vorläufige Notiz von dieser Arbeit findet sich schon in diesen Annalen Bd. 74. S. 143.)

Seit ihrer Entdeckung durch Hrn. Faraday ist die magnetische Circularpolarisation der Gegenstand mehrerer wichtigen Arbeiten gewesen, aber dennoch giebt es einige Bedingungen des Phänomens zu erörtern, einige Folgerungen zu bestätigen, einige dunkle Punkte aufzuklären. Dieses habe ich zu thun gesucht, unterstützt durch das Wohlwollen der HH. Pouillet und E. Becquerel, welche die Güte hatten die Apparate, der sie sich bei ihren Untersuchungen über diesen Gegenstand bedienten, zu meiner Verfügung zu stellen.

Die Anstellungsweise dieser Versuche ist zu bekannt, als daß ich sie zu beschreiben brauchte; ich bemerke nur, daß alle in dieser Abhandlung angegebenen Zahlen die *volle Drehung* vorstellen, welche die Polarisations-Ebene durch die Richtungsänderung des Stroms erleidet. Diese volle Drehung habe ich immer gemessen, weil sie sich im Versuche unmittelbar darbietet, weil sie, als einem intensiveren Phänomen angehörig, mit größerer Genauigkeit meßbar ist, und endlich weil sie unabhängig ist, von der stets sehr unsicheren Bestimmung des Nullpunkts, d. h. derjenigen Lage des Zerlegers, bei welcher das Licht vor dem Durchgang des Stroms ausgelöscht ist.

Wie man sieht entspringt die Messung der Drehung aus der Bestimmung zweier Polarisationsebenen, oder, wenn man will, zweier Uebergangsfarben; da jede Beobachtung einem Fehler von $\frac{1}{4}$ Grad ausgesetzt ist, so muß man die Möglichkeit eines Fehlers von $\frac{1}{2}$ Grad in der Drehung einräumen, welche überdies dem Einflusse kleiner Unregelmäßigkeiten im Durchgang des Stroms durch den Commu-

tator unterworfen ist. Die Schwankungen, welche der Strom an sich während der Dauer einer Versuchsreihe unterliegt, können andererseits recht bedeutende Unterschiede hervorbringen, und um sich gegen sie zu schützen, muß man nur solche Drehungen vergleichen, die in kurzen Zwischenzeiten, gleichsam unmittelbar hintereinander, beobachtet worden sind.

Man hat gesagt, es sey für den Erfolg dieser Versuche unerläßlich, daß die Gläser nicht gehärtet (*tremvés*) seyen; allein glücklicherweise ist dem nicht so, sonst würden diese Untersuchungen unmöglich seyn, weil die meisten Gläser gehärtet sind oder es bald werden. Wenn ein solches Glas in zweckmäßiger Lage zwischen zwei Nicol'sche Prismen gebracht wird, so sieht man in demselben eine oder mehre schwarze Linien, welche als Visirzeichen dienen. Blickt man auf eine dieser Linien, welche man fast immer in dem Sehfelde isoliren kann, so sieht man sie beim Durchgang des Stroms verschwinden und bei Drehung des Zerlegers wieder erscheinen, ganz so wie das schwarze Bild der nicht gehärteten Gläser. Im weissen Lichte erleidet sie dieselben Farbenveränderungen wie dieses, und es ist immer leicht das Azimut zu bestimmen, bei welchem sie die Uebergangsfarbe darbietet. Zwar ist es, wegen der Drehung der Polarisationssebene, nicht mehr der nämliche schwarze Strich, welcher wieder erscheint, sondern ein anderer, etwas verschiedener. Allein die Drehung wird hiedurch nicht abgeändert, denn ich habe mich versichert, daß sie unabhängig ist von dem schwarzen Strich, auf welchem man visirt.

Die glücklichste Abänderung, welche man mit dem ursprünglichen Apparat des Hrn. Faraday vorgenommen hat, besteht darin, den Lichtstrahl nicht bloß dicht bei der Polarinie, sondern in dieser gehen zu lassen, indem man einen in dieser Richtung durchbohrten Elektromagneten anwendet. Diese Bedingung wird bei dem Elektromagnet des Hrn. E. Becquerel mittelst durchbohrter Ansätze erfüllt, die man auf die beiden Pole legt ¹⁾, und ihnen muß man

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XVII. p. 437*

größtentheils die Stärke dieses Apparates zuschreiben. Die folgende Tafel hinterläßt in dieser Beziehung keinen Zweifel:

Drehungen, beobachtet mit dem Elektromagnet des
Hrn. Becquerel.

Substanz und Dicke.		Mit Ansätzen.	Ohne Ansätze.
Sehr dichtes Flintglas	55 ^{mm} ,1	21° 0'	4° 30'
Faraday's Glas	48 ,3	25 6	6 30
Faraday's Glas	18 ,3	18 20	2 30
Destillirtes Wasser	130 ,0	5 30	3 0
Destillirtes Wasser	30 ,0	3 50	0 0

Noch besser findet sich dieselbe Bedingung bei den Apparaten von Ruhmkorff erfüllt¹⁾, wo die Eisenkerne selbst längs ihrer Axe durchbohrt sind. Die *école normale* besitzt einen solchen Apparat von 54 Kilogramm., welcher eben so kräftig wie der des Hrn. Becquerel ist, obwohl letzterer das Dreifache wiegt.

Bei gleicher Form des Elektromagnets hängt der erzeugte Effect von der Masse ab. So liefert ein fünf Mal kleinerer Apparat, unter denselben Umständen, zwei Mal schwächere Drehungen als der vorhergehende.

Die Dimensionen des Drahts haben auch einen gewissen Einfluß. Im allgemeinen muß der Draht dick seyn. Bei den Ruhmkorff'schen Apparaten hat er 2^{mm},5 Durchmesser und bei dem Elektromagnet des Hrn. Becquerel erhält man das Maximum der Wirkung, wenn man den Querschnitt des Leitdrahts verdoppelt. Was die Masse des angewandten Drahts betrifft, so umwickelten jetzt die Mechaniker den Eisenkern gewöhnlich mit einer Drahtmasse von gleichem Radius mit diesem, so daß der äußere Durchmesser der Rolle doppelt so groß ist, als der des innern Kerns.

Endlich hängt die Intensität des Phänomens auch von dem Strom ab, oder vielmehr von den Dimensionen des Elektromagnets und der Stärke der ihn anregenden Batterie; so daß ein sehr kräftiger Apparat sehr schwach er-

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XVIII. p. 318.*

scheinen kann, wenn er nicht durch eine Batterie von hinreichender Kraft in Thätigkeit gesetzt wird. Bei einem selben Apparat wächst die Intensität der Effecte mit der Stärke des Stroms, und letztere wächst wiederum mit der Zahl der Plattenpaare der Batterie, ist aber dieser keineswegs proportional. Wenn überdies der Strom eine gewisse Stärke hat, ist es vortheilhafter die *Quantität* der Elektrizität zu erhöhen als die *Tension*, d. h. besser die Oberfläche als die Anzahl der Plattenpaare zu vergrößern. Dieß giebt zu der Untersuchung Anlaß, welche Einrichtung, für eine gegebene Batterie, das Maximum des Effectes gebe. Ich konnte zu dem Ende 80 Bunsen'sche Elemente anwenden und habe gefunden, dafs es, um den grofsen Ruhmkorff'schen Apparat anzuregen, am besten war, die gleichnamigen Pole von einer Batterie aus 20 Elementen mit einander zu verbinden. Die oben angegebenen Resultate finden sich in folgender Tafel; es sind die Drehungen, die bei einem Faraday'schen Glase von 39 Millm. Länge, das zwischen den beiden Polen des Ruhmkorff'schen Apparates gestellt war, beobachtet wurden.

Anzahl der Elemente.	Spannung der Batterie.	Oberfläche d. Elemente.	Beobachtete Drehung.
80	80	1	23° 30'
80	40	2	25 20
80	20	4	26 30
40	40	1	20 30
40	40	2	22 30
40	10	4	18 30
20	20	1	17 30
20	10	2	16 40
20	5	4	13 0
10	10	1	14 30
5	5	1	10 0
1 ausgewähltes	1	1	3 30

Mittelst des vorstehenden Apparats konnte ich in einer öffentlichen Vorlesung die Phänomene durch Projection sichtbar machen. Diese Projection hat keine andere Schwier-

rigkeit als die, welche aus ungemeiner Schwäche des durch den Elektromagnet gehenden Lichtbündels entspringt. Ich habe daher die an den Enden der Drahtrollen befindlichen Diaphragmen fortgenommen und konnte dadurch mit einem Lichtbündel von 2 Centimt. Durchmesser operiren. Dieses Lichtbündel ging hervor aus einer Lampe des Hrn. Soleil (*lampe à projection*) die vor einer der Rollen aufgestellt war. Es ging folgwiese durch einen Polarisator, gebildet aus einer großen Glasplattensäule, durch ein Faraday'sches Glas von 48 Millm., durch einen Zerleger, bestehend aus einem großen doppeltbrechenden Prisma, und endlich durch eine Sammellinse, welche das Licht auf einen Schirm warf. War eins der beiden Bilder ausgelöscht, während der Strom in gewissem Sinne durchging, so sah man es bei Umkehrung des Stroms wiederum zum Vorschein kommen, und man vernichtete es abermals oder vielmehr führte es auf einer Uebergangsfarbe zurück, so wie man den Zerleger zweckmäfsig drehte. Allein viel auffallender ist der Versuch, wenn man hinter dem Polarisator eine Soleil'sche Quarzplatte von zwei Drehungen aufstellt. Alsdann wirft die Linse zwei Bilder von complementärer Farbe auf den Schirm, deren beide Hälften, wenn sie zuvor durch den Zerleger auf gleiche Farben gebracht sind, sich bei Umkehrung des Stroms in entgegengesetztem Sinne verändern. Man stellt darauf in jedem Bilde die Gleichförmigkeit der Farbe wieder her, wenn man den Zerleger um eine gewisse Gröfse dreht. Dieser Versuch ist genau die Projection von dem des Hrn. Pouillet').

Der *Sinn der Drehung*, welcher der Polarisationssebene eingeprägt wird, ist von Hrn. Faraday vollständig erkannt, und es ist möglich, ihn auf eine einfache Weise zu bestimmen. Die *Drehung hat gleiche Richtung wie der die Magnetisirung erzeugende Strom*, oder auch wie die Ströme, welche nach Ampère, in einem Stücke weichen Eisens, das an die Stelle der angewandten Substanz versetzt worden, unter der Wirkung des Elektromagnets würden erregt werden.

1) *Compt. rend. T. XXII. p. 135.*

Es kann daher nicht ohne Interesse seyn, dieß allgemeine Gesetz zu vergleichen mit der Theorie, welche Fresnel von der drehenden Polarisation gegeben hat. Nachdem er bewiesen, daß ein geradlinig polarisirter Strahl zerlegt werden kann in zwei circularpolarisirte von entgegengesetzter Drehung, und umgekehrt, brauchte er nur anzunehmen, daß eine auf ihrer Axe winkelrechte Quarzplatte die Eigenschaft habe, circularpolarisirte Strahlen von entgegengesetzter Drehung mit ungleichen Geschwindigkeiten durchzulassen, und alle Erscheinungen beim Quarz ergeben sich als nothwendige Folgen. Eben so dürfen wir nur annehmen, die Gegenwart des Elektromagnets oder, was dasselbe ist, eines kreisrunden Stroms, ertheile den durchsichtigen Körpern die Eigenschaft, diejenigen circularpolarisirten Strahlen, deren Lichttheilchen sich in gleichem Sinne wie der Strom drehen, einen leichteren Durchgang zu verstatten, und das allgemeine Gesetz, welches ich ausgesprochen, stellt sich als eine nothwendige Folge dieser einfachen Hypothese dar.

Um sich von der Richtigkeit dieses Gesetzes zu überzeugen, braucht man nur, wie ich es gethan, den Sinn der Drehung beim Glase oder allgemein bei der angewandten Substanz für alle Lagen derselben in Bezug auf den Strom zu beobachten.

1. *Befindet sich das Glas zwischen den beiden Polen des Elektromagnets, so sind zwei Fälle möglich.*

Entweder stehen die beiden Pole dem Glase direct gegenüber, wie dieß bei den Ruhmkorff'schen Apparaten der Fall ist, und dann unterliegt die Richtung des Stroms keinem Zweifel. Betrachtet man das Glas z. B. von der Seite, die den Südpol berührt, so sieht man, daß es einem Strome unterworfen ist, der von der Linken zur Rechten geht, und wirklich hat dann die beobachtete Drehung diese Richtung. Sie kehrt sich mit der Richtung des Stroms um.

Oder die beiden Schenkel des Elektromagnets sind, statt in der Axe des Glases zu liegen, winkelrecht auf ihr, wie dieß bei den hufeisenförmigen Elektromagneten der Fall ist,

und alsdann sind die Ströme schief gegen das Glas oder seiner Axe parallel; allein der Effect muß der nämliche seyn wie oben, denn ein an die Stelle des Glases gesetztes Stück Eisen würde in beiden Fällen die nämlichen Pole annehmen. Nur würde die Intensität viel geringer seyn und um sie zu erhöhen, müßte man die Polaraxen von diesem näher ans Glas bringen. Eben dieses bewirken die Ansätze des Hrn. Becquerel.

2. *In einer geraden elektromagnetischen Rolle*, welche, der Axe nach, vom Lichtstrable durchlaufen wird, hat der Strom in der ganzen Länge gleiche Richtung, folglich muß auch die beobachtete Drehung immer in gleichem Sinne seyn, man mag das Glas vorn oder hinten hineinlegen; und wenn man die Rolle vom Südpol her betrachtet, so muß man eine Drehung nach der Linken beobachten. Sie würde nach der Rechten gehen, wenn man die Rolle von dem andern Pol her betrachtete, oder, was dasselbe ist, wenn man, ohne die Lage des Auges zu ändern, den Strom umkehrte.

Daraus folgt, daß in einem aus zwei solchen Rollen gebildeten, Apparat der Sinn der Drehung derselbe seyn muß, das Glas mag zwischen den beiden Rollen oder an deren Enden seyn, so daß in der ganzen Länge einer Reihe so gelagerter Rollen der Sinn der Drehung nicht wechseln kann.

Wenn man also mehrere Gläser in die Zwischenräume dieser Rollen legt, so werden sich die in diesen Gläsern erzeugten Drehungen sämtlich addiren, und somit hat man ein Mittel die Wirkung einer Substanz unbegrenzt zu vervielfältigen und, wie schwach sie auch seyn mag, sichtbar zu machen.

Die Erfahrung bestätigt alle diese Voraussichten. Ich habe sie mittelst zweier Systeme von geraden Rollen bestätigt. Die einen, zwei an der Zahl, waren 28 Centimet. lang und enthielten einen Eisenkern von 8 Centim. Durchmesser. Beide im Contact mit einem Faraday'schen Glase von 48 Millm. Länge, gaben eine Drehung von 9 Grad.

Die anderen, vier an der Zahl, sind 10 Centim. lang, und enthalten einen gleichfalls nach der Axe durchbohrten Cylinder von 3 Centim. Durchmesser; sie sind in einer Holzrinne eine hinter der andern centrirt. Diese Reihe von Rollen, die Enden mitbegriffen, bieten fünf Zwischenräume dar, in welche man die zu magnetisirenden Substanzen legen kann. Mit diesem Apparat wurden folgende Versuche gemacht.

1. Versuch mit Zellen (*cave*) voll Schwefelkohlenstoff von 1 Centim. Dicke.

	Drehung.
Fünf Zellen in den fünf Zwischenräumen	8° 5'
Die beiden End-Zellen fortgenommen	6 25
Nur die mittelste Zelle	2 0
Die fünf Zellen in Contact zwischen zwei Doppelrollen	4 0

2. Versuche mit Wasser.

Eine Zelle zwischen den Rollen 1 und 2	0 55
Hinzugefügt eine Zelle zwischen den Rollen 2 und 3	1 40
Hinzugefügt eine Zelle zwischen den Rollen 3 und 4	2 30
Die drei Zellen zwischen zwei Doppelrollen	1 20

3. Versuche mit Flintglas.

Sehr dichtes Glas, 55 Mllm. zwischen 2 Rollen	5 0
Faraday's Glas, 48 Mllm.	6 10
Die beiden Gläser in 2 verschiedenen Intervallen	11 10
Die beiden Gläser in Contact zwischen zwei Doppelrollen	9 30

Der letzte Versuch in jeder Reihe zeigt deutlich, daß die in der Drehung beobachtete Zunahme nicht von der Vergrößerung der Dicke des magnetisirten Körpers herrührt, sondern von der Vertheilung seiner verschiedenen Schichten in die Intervalle der Rollen. Ich habe nicht nöthig zu sagen, daß als bei successiver Anwendung aller dieser Intervalle experimentirt wurde, die Rollen genau an demselben Platze blieben und folglich genau ihren Magnetismus behielten.

3. *Ist die Rolle winkelrecht auf dem polarisirten Strahl*, steht sie z. B. senkrecht und liegt auf ihr das vom Licht durchstrahlte Glas, und man dreht dieses um den Pol, es dabei successive auf alle Radien der Rolle legend, so findet man eine Drehung in ein und demselben Sinne, wenn man es immer durch eine und dieselbe Seite betrachtet, z. B. durch die dem Pole zugewandte, und diese Drehung geht nach der Rechten, wenn es der Südpol ist, und nach der Linken, wenn es der Nordpol ist; die Drehung kehrt auch ihre Richtung um, wenn man das Glas von der entgegengesetzten Seite ansieht.

Daraus folgt, daß wenn man, bei unverrückt gelassenem Zerleger, das in zwei gegen den Pol symmetrische Lagen gebrachte Glas ansieht, Drehungen von entgegengesetzter Richtung beobachtet werden. Wenn man also einen hufeisenförmigen Elektromagnet anwendet und durch das immer auf der Linie der Pole liegende Glas schaut, aber successive an den Enden und in der Mitte, man, wie es Hr. Pouillet gesehen hat, außerhalb der Pole Drehungen in gleichem Sinn, in der Mitte aber eine Drehung im entgegengesetzten Sinn, beobachten muß.

Diese Lagen, wo man Aenderungen im Sinn der Drehung beobachtet, sind getrennt durch andere, wo der Effect Null ist, und das sind genau die Pole. Aber, wie man gesehen hat, beobachtet man in diesem Fall eine Drehung, wenn man in der Axe des Stroms oder des in dieser Richtung durchbohrten Magnets betrachtet.

Ich wollte mich überzeugen, ob bei dem Elektromagnet des Hrn. Becquerel, dessen Axe voll ist, die Drehung auf dem Pole in derselben Weise geschehe wie in den hohlen Rollen, wo ich sie beobachtet hatte; ich suchte daher den Strahl in der Axe der Rolle aufzufangen, und nahm dabei die Reflexion zu Hülfe. Zu dem Ende stellte ich einen Nörrembergischen Apparat auf den Pol. Der belegte horizontale Spiegel wurde direct auf die Fläche des Elektromagneten gelegt und mit dem schiefen Spiegel fing ich Wolkenlicht auf. Das Licht wird bekanntlich an diesem Glase

einmal von oben nach unten reflectirt, darauf ein zweites Mal an dem horizontalen Spiegel, der es senkrecht in die Höhe zum Zerleger sendet. Da es nur sehr unvollkommen polarisirt ist, hält es schwer die Polarisationssebene und folglich auch die etwaige Drehung derselben zu bestimmen. Allein die Sache wird leicht, wenn man auf das Gestelle für die Krystalle die Soleil'sche Platte von zwei Drehungen legt. Die Lage der Polarisationssebene wird dann durch diejenige des Zerlegers bestimmt, welche Farbengleichheit in den beiden Hälften der Platte giebt. Diefs gesetzt legen wir auf den horizontalen Spiegel das Faraday'sche Glas.

So lange der Strom nicht durchgeht, beobachtet man keine Veränderung, es sey denn etwa die, welche aus einer schwachen Härtung des Glases entspringt; so wie aber der Strom hindurch geht, sieht man die Platte von doppelter Drehung ihre Farben in ungemein glänzender Weise verändern, und um sie wieder auf Gleichheit zurückzuführen, muß man den Zerleger, wenn das Glas 18 Mllm. dick ist, um 10° , und wenn es 48 Mllm. Dicke hat, um 21° drehen. Die Drehung geschieht von links nach rechts, wenn der Pol ein Nordpol ist, und von rechts nach links im umgekehrten Fall.

Diese Methode erlaubt die Wirkung einer elektromagnetischen Rolle parallel ihrer Axe und in anderer Richtung als diese Axe zu beobachten; und die so erhaltenen Resultate sind bemerkenswerth.

Denken wir uns den Horizontalschnitt des Becquerel'schen Elektromagnets; er besteht aus zwei gleichen Kreisen, entsprechend den beiden lothrechten Schenkeln, nicht ganz tangirend, sondern nur in 1 Centm. Abstand, und 23 Centm. im Durchmesser haltend. Jeder dieser Kreise besteht seinerseits aus einem innern Kreise von 11 Centm., welcher der Querschnitt des Eisenkerns ist, umgeben von einem 6 Centm. breiten Ringe von Kupferdraht. Führen wir das Glas während der Elektromagnet in Thätigkeit ist, auf der Linie der Centra fort, so bemerken wir folgendes. Ge-

rade in der Mitte, in gleichen Abständen von den Centris, ist die Drehung Null; sie nimmt zu bis zum Contact mit dem Eisen, wo sie 9° beträgt, dicht dabei auf dem Eisenkern steigt sie dann auf 21° . In der ganzen Erstreckung dieses Kreises bleibt sie fast unverändert, ausgenommen vielleicht im Centro, wo sie etwas kleiner ist; und jenseits dieses Kreises nimmt sie ab, aber weniger rasch als man glauben würde, indem sie am innern Theil des Ringes 13° , am Umfang 7° und bei 1 Centm. Abstand, welcher der anfänglichen Lage in der Mitte entspricht, 3° beträgt. Endlich ist sie noch bei 1 Decimeter Abstand merkbar.

Ueberdies ändert die Drehung auf diesem ganzen Wege nicht ihren Sinn; immer geschieht sie von rechts nach links, wenn es der Südpol war, und von links nach rechts, wenn es der Nordpol war. Diese Erscheinungen haben Interesse, wenn man sie mit den gerade entgegengesetzten vergleicht, die man in Richtung der Linie der Pole beobachtet, so dafs für eine selbe Lage des Flintglases die Drehung rechts oder links, null oder sehr intensiv seyn kann, je nachdem man es parallel oder senkrecht gegen den Strom betrachtet. Es ist nothwendig hinzuzufügen, dafs der Sinn der Drehung in allen Fällen immer der ist, welcher durch das Eingangs aufgestellte Gesetz bestimmt wird.

Was besonders zu Anfange überrascht, wenn man den Nörremberg'schen Apparat in angegebener Weise gebraucht, das ist die grofse Intensität der über den Polen zu beobachtenden Wirkung. Sie entspringt aus zwei Ursachen, theils daraus, dafs der Strom in Richtung des Lichtstrahls selbst wirkt, statt in schiefer, besonders aber aus der Reflexion des Strahls, welcher sonach gezwungen ist die magnetisirte Substanz zwei Mal zu durchlaufen. Dieser doppelte Durchgang würde beim Quarz die Folge haben, dafs dessen natürliches Drehvermögen durch Hervorrufung zweier gleicher und entgegengesetzter Drehungen verschwände, weil beim Quarz die Drehung unabhängig ist von der Richtung, in welcher man durch ihn blickt; auch ist diese Methode

vortrefflich um die magnetische Circularpolarisation im Quarz nachzuweisen, weil man, wie Hr. Becquerel bemerkt hat, damit anfangen muß, die Atomen-Polarisation in dieser Substanz zu annulliren. In dem magnetisirten Flintglas dagegen ruft der Strom, während der Lichtstrahl dasselbe zwei Mal durchläuft, zwei Drehungen in gleichem Sinn hervor, und folglich wird die Wirkung verdoppelt. Ich habe mich davon überzeugt, dadurch, daß ich zwei Versuche anstellte, den ersten nach der gewöhnlichen Methode, indem ich direct durch das Flintglas blickte, und den zweiten, indem ich den Lichtstrahl mittelst des Nörremberg'schen Apparats zwei Mal durch dies Glas leitete. Die Drehung war immer im zweiten Falle doppelt so groß als im ersten. Dieser Einfluß der Reflexion auf die Stärke der Drehung ist schon in anderer Weise von Hrn. Faraday nachgewiesen¹⁾).

Die Aenderung der Drehung mit dem Sinn, in welchem man beobachtet, stellt zwischen dem magnetisirten Flintglas und dem Quarz einen, durch die oben erwähnten Versuche noch merklicheren, Unterschied her. Dies ist übrigens fast der einzige. Die Dispersion der Polarisationsebenen für die verschiedenen Farben ist fast dieselbe in beiden Körpern. Dies habe ich folgendermaßen erwiesen.

Nachdem das Flintglas zwischen die Pole des Elektromagnets gelegt ist, unter den günstigsten Umständen um eine große Drehung (29°) zu erhalten, compensire ich diese Drehung durch den entgegengesetzten Effect einer Quarzplatte von hinreichender Dicke, was mit dem Soleil'schen Compensator leicht geschieht. Das System ist dann vollkommen neutral, und müßte es bei allen Lagen des Zerlegers bleiben, wenn der Quarz und das magnetisirte Flintglas in gleicher Weise auf das Licht wirkten. In der That habe ich dieses bei allen von mir beobachteten Flintgläsern auch so gefunden.

Untersuchen wir jetzt die verschiedenen Umstände, welche die *Größe der Drehung* abändern.

1) Annal. Bd. 70. S. 283.

Die Natur der Körper nimmt hier den ersten Rang ein. Sehr beträchtlich sind die Unterschiede bei den verschiedenen Glasarten; minder hervortretend sind sie bei den Flüssigkeiten, und nach einigen Physikern hätten sogar alle Auflösungen ein gleiches Drehvermögen. So hält Hr. Faraday es für wahrscheinlich ¹⁾, dafs in wässerigen Lösungen das Wasser und nicht der gelöste Stoff die drehende Substanz sey. Allein man wird diese Meinung bald aufgeben, wenn man zuvörderst bemerkt, dafs die kräftigsten Flüssigkeiten gerade die wasserfreien sind, und es zweitens unter den gelösten Stoffen einige giebt, die das Drehvermögen des Wassers verstärken, und andere, die es schwächen. Ueberdies wenn man bei einer selben Flüssigkeit das Wasserverhältnifs vergrößert, so sieht man das Drehvermögen allmählig dem des reinen Wassers näher kommen, ein offener Beweis vom Einflufs des gelösten Stoffs. Die alkoholischen Lösungen führen zu gleichem Resultat.

Hier einige von vielen Versuchen, die ich über diesen Gegenstand anstellte. Die Concentration 1 ist die der gesättigsten Lösung, durch $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ etc. ist die Concentration der mit Wasser verdünnten Lösung bezeichnet.

1. Drehungen in einigen wasserfreien Flüssigkeiten.

	Dicke.	Drehung.	Drehung in Wasser.
Zinnchlorid	1 Centm.	7° 30'	2° 20'
Schwefelkohlenstoff	1 „	7 0	2° 20'
„	8 „	14 5	4 30
Phosphorchlorür	1 „	5 0	2 20

2. Drehungen in einigen wässerigen Lösungen.

	Concentration.	Dicke.	Drehung.
Chlorcalcium	1 Centm.	13	6° 20'
„	$\frac{1}{2}$ „	13	4 55
„	$\frac{1}{4}$ „	13	4 40
„	$\frac{1}{8}$ „	13	4 0
Wasser		13	3 40
Chlormagnesium	1 „	13	6 5

1) Ann. Bd. 68. S. 116. §. 2185.

	Concentration.	Dicke.	Drehung.
Chlormagnesium	$\frac{1}{2}$	13	5° 30'
„	$\frac{1}{4}$	13	4 5
Wasser		13	3 30
Chlorzink		8	10 0
Wasser		8	4 30
Chlorstrontium		8	5 30
Wasser		8	4 15
Salpeters. Ammoniak		13	3 45
Wasser		13	4 55
Schwefels. Eisen		13	4 20
Wasser		13	6 0

3. Drehungen in einigen alkoholischen Lösungen.

Chlormagnesium	13	3 20
Chlorstrontium	13	3 50
Gewöhnl. Alkohol von 36° B.	13	3 0
Destill. Wasser	13	4 15

Das Drehvermögen des Schwefelkohlenstoffs ist bemerkenswerth. Es ist drei Mal größser als das des Wassers und nur zwei Mal geringer als das des Faraday'schen Flintglases. Es ist also eine köstliche Flüssigkeit, da sie die meisten der seltenen Gläser ersetzt, die zu diesen Arten von Versuchen untersucht werden.

Bei einer und derselben Substanz ändert sich die Stärke der Drehung mit der Dicke; allein das Gesetz dieser Aenderung ist von verschiedenen Experimentatoren, die sich mit dieser Aufgabe beschäftigt haben, verschieden angegeben. Die einen sagen: die Drehung sey proportional der Dicke, andere: sie sey unabhängig von der Dicke, und noch andere: sie wachse mit der Dicke bis zu einer gewissen Gränze, nehme von da an ab und werde zuletzt Null. Es ist leicht zu ersehen, was Wahres und Falsches in allen diesen Angaben ist.

Zunächst ist klar, dafs, wenn wir die Wirkung eines einzigen Pols auf eine Substanz von unendlicher Länge betrachten, diese Wirkung abnehmen mufs von der ersten

Schicht zur zweiten, von der zweiten zur dritten, und sofort bis zu einer gewissen Entfernung, von welcher ab sie Null seyn wird, so daß die entfernteren Schichten keine Einwirkung vom Magnetismus mehr erleiden. Da sich die Wirkungen auf alle successiven Schichten addiren, so sieht man, daß wenn man wachsende Dicken eines selben Körpers dem Einflusse eines einzigen Poles unterwirft, die Drehung zunehmen wird mit der Dicke bis zu einer gewissen Gränze, von welcher ab sie constant bleiben und eine Vermehrung der Dicke nur Schichten, die keine Einwirkung erleiden, hinzufügen wird.

Klar ist auch, daß wenn die Substanz der Berührung zweier gleicher Pole von recht constanter Kraft im Contact unterworfen wird, die Wirkung sich nur verdoppeln, das Gesetz aber dasselbe bleiben wird.

Bringt man aber zwischen die Pole successive immer größere Dicken, so ist man genöthigt, jene auseinander zu rücken, und dieß verringert etwas ihre Stärke, indem man den Einfluß, den sie auf einander ausüben, schwächt. Dann können drei Fälle eintreten: entweder die Abnahme der Intensität compensirt den durch die Vergrößerung der Dicke erzeugten Effect, oder wirkt schwächer oder stärker.

Im ersten Fall wird die Drehung unabhängig seyn von der Dicke, im zweiten wird sie bis zu einer gewissen Dicke wachsen und darüber hinaus constant seyn, und im dritten endlich erreicht sie ein Maximum, von welchem an sie abnimmt, ohne auf Null zu kommen, indem die beiden Pole immer Wirkungen hervorbringen, die sich nothwendig addiren, so daß die Gränze der Drehung das Doppelte der von einem einzigen Pol erzeugten Wirkung seyn wird.

Aus der folgenden Tafel kann man ersehen, daß die beiden ersten Fälle sich mit dem Becquerel'schen Elektromagnet verwirklichen lassen, da die Pole der Anker bedeutend verschoben werden können.

In allen diesen Fällen ist klar, daß wenn wir die Wirkung eines einzigen Poles auf eine Substanz von unendlicher Länge beobachten, diese Wirkung abnehmen muß von der ersten

	Dicke.	Drehung.
Faraday'sches Flintglas	18 ^{mm} ,3	18° 20'
	48 ,3	25 5
Sehr "dichtes Flintglas	55 ,1	22 30
" " "	110 ,3	23 30
Destillirtes Wasser	10 ,0	2 0
" " "	20 ,0	3 30
" " "	30 ,0	4 20
" " "	30 ,0	4 30
" " "	130 ,0	5 0
" " "	155 ,0	5 0

Wenn man statt die Pole immer mit der magnetisirten Substanz in Contact zu setzen, sie in einerlei Abstand läßt, und nur successive immer grössere Dicken zwischen sie einschaltet, so sieht man die Drehung stetig zunehmen, bis die Dicke dem Abstand der Pole gleich ist. Sind überdies diese Pole so entfernt von den verschiedenen Schichten des Körpers, daß die Veränderungen in dem Abstand dieser keine merkliche Aenderungen in deren Drehungen bewirken, so wird die Wirkung auf alle gleich seyn und die beobachtete Drehung proportional der Dicke des Körpers. In der That ist dieß das Gesetz, welches Hr. Faraday bei Anwendung von hufeisenförmigen Elektromagneten ohne Anker gefunden hat.

Das Gesetz der Veränderungen mit der Dicke ist offenbar verknüpft mit dem der Veränderungen mit dem Abstand, aber letzteres ist nicht besser gekannt als das erstere. Ich mußte mich also an die gleichzeitige Aufsuchung beider Gesetze begeben, und that dieß mittelst des erwähnten grossen Ruhmkorff'schen Apparats, der zu meiner Verfügung stand.

Gesetz der Dicke und des Abstands.

Die Wirkung der beiden Drahtrollen des Apparats ist nichts anders als die Summe der von jeder hervorgebrachten Drehung; ich mußte also, um das Problem zu vereinfachen, die Wirkung einer einzigen Rolle auf einen in der Axe in bestimmtem Abstand gelegenen Körper von bekannter Dicke studiren.

Wirkung eines einzigen Pols. — Nach Fortnahme einer der Rollen brachte ich das Flintglas, mit dem ich operiren wollte, mit der übrigbleibenden in Contact, entfernte es darauf um eine gewisse Quantität, deren Betrag ich durch den Gang seiner Unterlage an einem getheilten Lineale ermittelte. Als ich nun den Abstand des Flintglases von der Rolle in arithmetischer Progression wachsen liefs, nahmen die Drehungen der Polarisations-Ebene in geometrischer Progression ab. Um es zu erweisen, führe ich nur drei Versuchsreihen an, bei welchen ich die Abstände anfangs um 1 Mllm., dann um 5 Mllm., und endlich um 10 Mllm. wachsen liefs. Die Verhältnisse der successiven Drehungen sind im Falle.

No. 1 . . . $0,97587 = r$; No. 2 . . . $0,88504 = r^5$;

No. 3 . . . $0,78233 = r^{10}$

1. Versuche mit Faraday'schem Flintglase, Dicke $38^{\text{mm}},9$.

Abstand des Glases von der Rolle x	Beobachtete Drehung y	Verhältnifs d. Drehungen $\frac{y'}{y}$	Berechnete Dre- hung $y'_1 = 0,97587 y$	Unterschiede $y'_1 - y'$
0	$11^{\circ} 12'$		$0^{\circ} 0'$	
1	11 0	0,9821	10 56	— 4'
2	10 25	0,9470	10 44	+ 19
3	10 7	0,9712	9 57	— 10
4	9 50	0,9719	9 51	+ 1
5	9 30	0,9661	9 35	+ 5
6	9 20	0,9824	9 16	— 4
7	8 47	0,9417	9 4	— 17
8	8 35	0,9772	8 34	— 1
9	8 20	0,9709	8 22	+ 2
10	7 55	0,9508	8 6	+ 11
0	9 50			

2. Versuche mit Faraday'schem Flintglase, Dicke $38^{\text{mm}},9^{1)}$.

0	12 30		0 0	
5	11 10	0,8934	11 4	— 6'
10	9 35	0,8582	9 54	+ 19
15	8 30	0,8870	8 30	
20	7 25	0,8726	8 31	+ 6
25	6 35	0,8876	6 33	— 2
30	5 45	0,8735	5 50	+ 5
35	5 5	0,8840	5 5	
40	4 35	0,9016	4 31	— 4
45	4 0	0,8728	4 4	+ 4
50	3 35	0,8957	3 32	— 3

1) Hier $y'_1 = 0,88504 y$.

3. Versuche mit Matthiessen'schem Flintglase, Dicke 44 Millm.

Abstand des Glases von der Rolle x	Beobachtete Drehung y	Verhältniß d. Drehungen $\frac{y'}{y}$	Berechnete Dre- hung $y' = 0,78233 y$	Unterschiede $y' - y$
0	7° 40'		0° 0'	
10	6 20	0,8261	6 1	- 19'
20	5 0	0,7895	4 56	- 4
30	3 40	0,7333	3 53	+ 14
40	2 50	0,7727	2 53	+ 3

Wir können dies Gesetz durch eine sehr einfache Formel ausdrücken. Bezeichnen wir durch A die im Contact mit der Rolle von dem Flintglase erzeugte Drehung, und mit Ar die von demselben in 1 Millimeter Abstand erzeugte, so ist die Wirkung der Rolle in x Millm. Abstand

$$y = Ar^x$$

Da sich diese Formel für alle Dicken bestätigt, so muß man daraus schließen, daß sie die Elementarwirkung eines Pols auf irgend eine Schicht vorstellt, z. B. auf eine Schicht von 1 Millm. Sie wird uns also zu dem die Drehung mit der Dicke verknüpfenden Gesetze führen können, sobald jede der verschiedenen Schichten eines Körpers dieselbe Einwirkung erleidet, wie wenn sie allein da wäre. Um mich davon zu überzeugen, brachte ich zwei Flintgläser in Contact zwischen die beiden Pole in bestimmten Lagen und beobachtete die Drehungen, die von den beiden Gläsern zusammen und einzeln in der anfangs eingenommenen Lage ausgeübt wurden. Aus den folgenden Versuchen kann man ersehen, daß die erstere Drehung immer die Summe der beiden anderen ist.

Flintgläser.		Drehungen bewirkt von den Flintgläsern		Unterschied zwischen der 3 ^{ten} Zahl u. d. Summe der beiden ersten.
		einzeln.	zusammen.	
Faraday'sches	von 18,3	8° 10	} 25° 10'	— 5'
"	" 38,9	17 5		
"	" 38,9	12 12	} 26 10	— 14
"	" 48,3	14 12		
"	" 38,9	12 32	} 24 10	+ 18
Matthiessen'sches	" 44,0	11 20		
Faraday'sches	" 38,9	12 15	} 19 32	+ 12
Gemeines	" 43,5	7 5		
(Versuch mit einem einzigen Pol.)				
Faraday'sches	von 18,3	5 35	} 12 55	+ 10
"	" 38,9	7 10		

Die Wirkung eines Pols auf irgend eine Schicht eines Körpers hängt mithin allein von dem Abstand dieser Schicht vom Pole ab, und zwar nach einem bekannten Gesetz. Betrachten wir also, bei einer Dicke von e Millm., e Schichten von 1 Millm. Dicke, und bezeichnen mit c die Drehung, welche jede dieser Schichten erzeugen würde, wenn sie mit dem Pole in Contact stände, so wird die Drehung, welche die Dicke e im Contact erzeugt, gleich seyn der Summe der Glieder einer geometrischen Progression, bei der c das erste Glied, r das Verhältniß und e die Zahl der Glieder ist; d. h. wir werden haben:

$$A = c \frac{1-r^e}{1-r} \text{ woraus } y = c \left(\frac{1-r^e}{1-r} \right) r^x.$$

Diefs ist die Formel, welche die allgemeine Wirkung eines einzigen Poles vorstellt. Wir können sie prüfen durch den Vergleich der Drehungen, die bei gleichem Abstände x von zwei Dicken e und e' eines und desselben Flintglases beobachtet werden; denn nennt man y und y' die zwei beobachteten Drehungen, so müssen wir offenbar haben

$$\frac{y'}{y} = \frac{1-r^{e'}}{1-r^e}$$

und wir können somit diess Verhältniß vergleichen mit dem vom Versuch gegebenen. Dieser Vergleich bestätigt die Richtigkeit der Formel, wie man aus folgender Tafel ersehen kann:

Art des Flintglases.	Abstand x	Dicke e	Drehung y	Verhältniß der Drehungen		Berechnete Drehung y_1	Unterschied $y_1 - y$
				beobachtet $\frac{y'}{y}$	berechnet $\frac{1-r^{e'}}{1-r^e}$		
Faraday	0	48,3	9° 55'	1,951	1,916	9° 51'	- 4'
	0	18,3	5 5	1	1	5 9	+ 4
Faraday	0	18,3	4 47	1	1	4 54	- 7
	0	48,3	8 50	1,847	1,916	9 23	+ 33
	0	38,9	8 10	1,704	1,697	8 19	+ 9
	0	57,2	10 30	2,195	2,082	10 12	- 18
	0	87,2	11 50	2,474	2,438	11 57	+ 7

Art des Flintglases.	Ab- stand x	Dicke e	Dre- hung y	Verhältniß der Drehungen		Bere- nete Dre- hung y_1	Unter- schied $y_1 - y$
				beob- achtet	berech- net		
				$\frac{y'}{y}$	$\frac{1-r^e}{1-r^x}$		
Faraday	13,3	18,3	3° 25	1	1	3° 19'	- 6'
	13,3	48,3	6 10	1,823	1,916	6 16	+ 6
	13,3	38,9	6 0	1,756	1,697	5 36	- 24
	13,3	57,2	7 20	2,146	2,082	6 52	- 28
	13,3	87,2	8 10	2,390	2,438	8 24	+ 14
Matthiessen	0	44,0	7 57	2,695	2,374	7 40	- 17
	0	13,3	2 57	1	1	3 14	+ 17
Matthiessen	0	44,0	7 0	2,540	2,374	6 51	- 9
	0	13,3	2 45	1	1	2 54	+ 9
Gemeines	0	43,3	4 25	2,210	2,190	4 24	- 1
	0	14,5	2 0	1	1	2 1	+ 1

Wirkung beider Pole des Apparats. — Die Formel

$$y = Ar^x$$

welche die Wirkung einer einzigen elektromagnetischen Rolle vorstellt, giebt uns auch die von zwei solchen mit entgegengesetzten Polen, wie diejenigen unseres Apparats. Denn haben diese beiden Rollen den Abstand d , so wird das Flintglas von der Dicke e , welches sich im Abstände x von der ersten befindet, um $d - e - x$ von der zweiten entfernt seyn, und da die beiden Wirkungen sich addiren, so haben wir für die gesammte Rotation

$$z = c \left(\frac{1-r^e}{1-r} \right) (r^x + r^{d-e-x})$$

Eben die Form dieses Ausdrucks lehrt uns, dafs, wenn wir blofs den Abstand x verändern, und drei einander folgende Drehungen z, z', z'' nehmen, die in einem selben successiv in den Abständen $x, x + \alpha, x + 2\alpha$ gelegenen Flintglase beobachtet worden sind, die Summe der beiden äusseren Drehungen zu der intermediären in dem constanten Verhältniß $r^\alpha + r^{-\alpha}$ steht, d. h. dafs

$$\frac{z + z''}{2} = r^\alpha + r^{-\alpha}$$

Die Erfahrung bestätigt diese Folgerung, wie man aus nachstehenden Tafeln ersehen kann:

1. Versuche mit Schwefelkohlenstoff $e = 41,1$ $d = 77$.

Abstand x	Drehung z	Verhältniß $\frac{z+z''}{z'}$	Berechnete Drehung $z'_1 = \frac{z+z''}{2,06}$	Unterschiede $z'_1 - z'$
5	6° 0'		6° 0'	0'
15	5 0	2,08	5 3	+3
25	4 25	2,08	4 27	+2
35	4 10	2,02	4 7	-3
45	4 5	2,07	4 7	+2
55	4 20	2,06	4 19	-1
65	4 50	2,03	4 46	-4
75	5 30	Mittel 2,06		

2. Versuche mit Faraday'schem Flintglase, $e = 48,3$, $d = 125$.

0	9° 40'		9° 40'	0'
10	8 25	2,04	8 22	- 3
20	7 35	2,02	7 36	+ 1
30	6 45	2,06	6 47	+ 2
40	6 25	2,06	6 26	+ 1
50	6 30	2,14	6 45	+15
60	7 30	Mittel 2,06	7 15	
50			6 39	
40	6 25		6 25	0
30			6 28	
20	6 55		6 55	0
10			7 38	
0	8 50		8 39	- 11

Da die verglichenen Drehungen hier beträchtlicher sind, so habe ich geglaubt den Werth von r aus der Gleichung

$$r^{10} + r^{-10} = 2,06$$

ziehen zu müssen, woraus

$$r = 0,97587.$$

Mit diesem Werth von r wurden alle in den Tafeln mit den Versuchen verglichenen Zahlen berechnet.

Die allgemeine Formel giebt uns eine andere Reihe von Verifikationen. Wenn wir das Flintglas in Berührung mit einer der Rollen lassen und bloß seine Dicke ändern, so haben wir für das Verhältniß zweier Drehungen z und z' , die durch zwei Dicken e und e' erzeugt werden:

$$\frac{z'}{z} = \left(\frac{1 - r^{e'}}{1 - r^e} \right) \left(\frac{1 + \frac{r^d}{r^{e'}}}{1 + \frac{r^d}{r^e}} \right)$$

Den Vergleich der so berechneten Verhältnisse mit den beobachteten findet man in folgender Tafel:

Art des Flintglases.	Ab- stand d. Pole d	Dicke e	Dre- hung z	Ver- hältnis $\frac{z'}{z}$	Ver- hältnis berech- net.	Dre- hung berech- net z_1	Unter- schied $z_1 - z$
Faraday	48,3	48,3	22° 12'	2,537	2,587	22° 19'	+ 7'
	48,3	18,3	8 45	1	1	8 38	- 7
	48,3	48,3	21 45	2,534	2,587	21 57	+ 12
	48,3	18,3	8 35	1	1	8 23	- 12
	57,2	57,2	25 10	3,073	3,014	25 19	+ 9
		38,9	17 5	2,086	2,002	16 49	- 16
		18,3	8 10	1	1	8 24	+ 14
	73,0	48,3	12 45	2,390	2,350	12 40	- 5
		18,3	5 20	1	1	5 25	+ 5
	77,0	48,3	12 45	2,250	2,314	12 52	+ 7
		18,3	5 40	1	1	5 33	- 7
	87,2	87,2	26 10	2,147	2,197	26 8	- 2
		48,3	14 12	1,164	1,204	14 20	+ 8
		38,9	12 12	1	1	11 56	- 16
	110,3	48,3	11 20	2,261	2,113	11 10	- 10
		18,3	5 5	1	1	5 15	+ 10
Matthiessen	44,0	44,0	17 30	3,365	3,226	17 18	- 12
		13,3	5 12	1	1	5 24	+ 12
	48,3	44,0	16 20	3,322	3,165	16 8	- 12
		13,3	4 55	1	1	5 7	+ 12
	77,0	44,0	10 10	2,652	2,836	10 21	+ 11
		13,3	3 50	1	1	3 39	- 11
Gemeines	48,3	43,3	10 25	2,841	2,869	10 28	+ 3
		14,5	3 40	1	1	3 37	- 3
	73,0	43,3	6 10	2,400	2,620	6 20	+ 10
		14,5	2 35	1	1	2 25	- 10
	110,3	43,3	5 20	2,667	2,385	5 13	- 7
		14,5	2 20	1	1	2 7	+ 7

Dieser Vergleich ist die letzte Prüfung, welche wir mit unserer Formel vornehmen konnten. Zwar hätten wir darin noch d variiren können, und dann, da für $x=0$,

$$z = A (1 + r^{d-e}) \text{ oder } z - A = \frac{A}{r^e} r^d$$

würden wir schliessen können, daß die GröÙe $z - A$ in geometrischer Progression abnehmen müsse, wenn der Abstand zwischen den Polen in arithmetischer Progression wächst. Allein die Erfahrung würde diesen Schluß nicht bestätigen und zwar deshalb, weil der Coëfficient nicht mehr

constant ist, sondern mit dem Abstand der Pole variirt; denn da diese auf einander einwirken, ändern sie die Intensitäten ihres Magnetismus. Fände diese Reaction nicht statt, so würde die Wirkung der beiden Pole, bei Berührung mit dem Flintglas, doppelt so groß als die eines einzigen seyn, während sie viel stärker ist. Bei einem Versuche z. B. war sie im ersten Fall $28^{\circ} 10'$ und im zweiten, als man eine der Rollen fortnahm, mit $12^{\circ} 30'$.

Kurz wir können sagen, daß die von den beiden Rollen unseres Apparats bewirkte Drehung vorgestellt wird durch die Formel

$$z = c \left(\frac{1-r^e}{1-r} \right) (r^x + r^{d-e-x})$$

welche auch die Wirkung einer einzigen Rolle giebt, wenn man darin $d = \infty$ setzt.

In dieser Formel scheint r weder von der Intensität des Magnetismus, noch von der Natur des Körpers abzuhängen. Was c betrifft, so hängt es von beiden ab, allein in allen verglichenen Versuchen blieb es constant, weil diese immer in sehr dicht zusammen liegenden Intervallen und überdies mit demselben Körper und bei demselben Abstand der Pole angestellt wurden.

Es wäre unzweifelhaft der Mühe werth zu untersuchen, wie c mit der Intensität des Magnetismus variire; allein man kann gegenwärtig schon sagen, daß das Gesetz für alle Körper dasselbe sey, so daß die Verhältnisse der von diesen Körpern bewirkten Drehungen nicht von der Stärke des Magnetismus abhängen, wie man aus dem folgenden, mit dem Becquerel'schen Magnete gemachten Versuche sehen kann.

Faraday'sches Flintglas 18 ^{mm} ,3 dick.	Schwefelkohlenstoff 10 ^{mm} dick.	Verhältniß der Drehungen.
7° 42'	3° 18'	0,43
13 48	6 0	0,43
19 0	8 18	0,43.

Drei andere, mit dem Rubmkorff'schen Apparate gaben:

Faraday's Flintglas	27° 30'	16° 25'	13° 40'
Matthiessen's Flintglas	21 40	13 40	10 30
Gemeines Flintglas	13 45	8 50	6 45.

Und in diesen drei Reihen ist die Drehung beim Matthiessen'schen Flintglase nahe 0,8, und die beim gemeinen Flintglase 0,5 von der beim Faraday'schen.

Deshalb schlage ich vor der Gröfse c den Namen *Coëfficient der magnetischen Polarisation* zu ertheilen. Der Werth desselben berechnet sich wenn man die Drehungen, welche bei zwei wenig entfernten Abständen an zwei unter bestimmte Umstände versetzten Körpern, aber immer bei gleichem Abstände der Pole beobachtet wurden, vergleicht, d. h. aus den Gleichungen, die y oder x geben, den Werth von c entnimmt. Für $x=0$ würde man z. B. haben

$$\frac{c'}{c} = \frac{y'}{y} \cdot \frac{1-r^e}{1-r^{e'}} \text{ oder } \frac{c'}{c} = \frac{z'}{z} \cdot \frac{1-r^e}{1-r^{e'}} \cdot \frac{1+r^{d-e}}{1+r^{d-e'}}$$

So wurde die folgende Tafel gebildet, welche den Coëfficienten der magnetischen Polarisation für verschiedene der von mir untersuchten Körper, verglichen mit dem des Faraday'schen Flintglases, enthält.

Faraday's Flintglas . . .	1,00
Guinand's Flintglas . . .	0,87
Matthiessen's Flintglas . .	0,83
Sehr dichtes Flintglas . .	0,55
Gemeines Flintglas . . .	0,53
Zinnchlorid	0,77
Schwefelkohlenstoff . .	0,74
Phosphorchlortür . . .	0,51
Gelöstes Chlorzink . .	0,55
Gelöstes Chlorcalcium .	0,45
Wasser	0,25
Gewöhnl. Alkohol, 36° B.	0,18
Aether	0,15

Ich kann nicht ohne die Bemerkung schliessen, dafs alle in dieser Abhandlung beigebrachten Versuche nur die Wir-

kung der Elektromagnete auf äussere Körper begreifen. Als das versuchte Flintglas, statt ausserhalb, innerhalb der elektromagnetischen Rolle angebracht wurde, konnte ich keine Drehung beobachten. Eine sehr schwache beobachtete ich, als ich die zweite Rolle der ersteren näherte; allein diese Wirkung war viel unbedeutender als die, welche diese zweite Rolle auf dasselbe Flintglas ausgeübt hätte, wenn dasselbe ausserhalb, in gleichem Abstände angebracht worden wäre. Diese negativen Versuche stehen nicht in Widerspruch mit den von Hrn. Faraday, denn sie wurden nicht unter denselben Umständen angestellt.

Wenn Hr. Faraday an Flintgläsern, die sich innerhalb der Rollen befanden, eine Drehung beobachtete, so war sie erstlich sehr schwach, wurde überdies durch Eisenkerne nur verstärkt, wenn diese Kerne länger waren als die Drahtrollen, und verringerte sich dagegen, wenn der Eisenkern gleiche Länge wie die Drahtrolle hatte und zugleich eine gehörige Dicke besaß ¹⁾. Bei einer Drahtrolle von 673 Mllm. Länge, 120 Mllm. äusserem und 63 Mllm. innerem Durchmesser, bewirkte die Einschiebung eines 9 Mllm. dicken Eisenkerns eine Verringerung in der Drehung der hineingelegten Körper. Bei meinen Versuchen experimentirte ich nie mit Drahtrollen, die so dünnwandige Eisen-cylinder einschlossen. Die Dicke dieser Cylinder war nicht unter 25 Millm. und ihre Länge überdies der der äussern Drahtrolle gleich.

1) Ann. Bd. 68. S. 123. §. 2209.

XV. *Abriss einer Reihe Versuche über den Diamagnetismus; von H. C. Oersted.*

(In französischer Sprache, unter dem Titel: *Précis d'une série d'expériences sur le diamagnétisme*, besonders erschienen und vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

In der Sitzung der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen vom 30. Juni legte ich die Resultate der von mir über den Diamagnetismus angestellten Untersuchungen vor und gab darüber in den Uebersichten der Verhandlungen der Gesellschaft einen Bericht. In den Ferien der Gesellschaft setzte ich meine Untersuchungen fort und erlangte mehre neue Resultate. Da die Abhandlung hierüber erst in einigen Monaten erscheinen wird, so habe ich mich entschieden einen Abriss davon zu geben, der meinen auswärtigen Freunden mitgetheilt werden könnte.

Meine Untersuchungen betreffen die berühmten diamagnetischen Entdeckungen des Hrn. Faraday und die Erweiterungen, die sie durch einige deutsche Gelehrte erfahren haben.

Bei den Versuchen mit seinem großen Elektromagnet fand Hr. Faraday eine Klasse von Körpern auf, welche von dessen beiden Polen abgestoßen werden. Zwar hatte man schon längst diese Abstossung an einem oder zwei Beispielen gekannt; aber die Untersuchungen des berühmten englischen Gelehrten haben dieser Thatsache eine Allgemeinheit und Wichtigkeit verliehen, welche sie zum Gegenstande der Aufmerksamkeit aller Physiker machten. Schon A. Bruggmanns erkannte i. J. 1778, daß das Wismuth von den beiden Polen des Magnets abgestoßen wird. Hr. Becquerel der Vater beobachtete diese Abstossung abermals, sowohl am Wismuth als am Antimon. Hr. Faraday fand, daß sein großer Elektromagnet diese Abstossung fast auf alle Körper ausübt, die er nicht anzieht. Zugleich entdeckte er, daß sonach abgestoßene Körperstücke von größerer Länge

als Breite unter dem Einfluß des Elektromagnets eine Lage annehmen, die winkelrecht ist auf der, die unter gleichen Umständen ein angezogener Körper annehmen würde. Es ist diese Eigenschaft, welche er Diamagnetismus nennt.

Hr. Reich, wohl bekannt durch seine schönen Versuche über die Abweichung fallender Körper von der Senkrechtheit, fügte der Entdeckung des Diamagnetismus die von den andern Physikern vernachlässigte Beobachtung hinzu, daß die beiden Magnetpole, zusammen angewandt, eine Abstossung auf diese Körper ausüben, die nicht der Summe, sondern dem Unterschied der von ihnen einzeln bewirkten Abstossungen gleich ist, so daß ihre vereinte Wirkung Null ist, wenn ihre Kräfte gleich sind. Zugleich machte er einige Versuche, die anzudeuten scheinen, daß der, die diamagnetischen Körper abstossende Pol in den zugewandten Theilen dieses Körpers eine der seinigen ähnliche Kraft erzeuge, und nicht eine entgegengesetzte, wie es bei den angezogenen Körpern der Fall ist. Hr. Wilhelm Weber bestätigte die Idee des Hrn. Reich durch gelehrte Untersuchungen und zeigte, daß die diamagnetischen Körper durch den Einfluß des Elektromagnets einen Transversal-Magnetismus erlangen mit zwei so gelagerten Polen, daß jeder von ihnen gleiche Art von Magnetismus hat, wie der zunächst gelegene Pol des Elektromagnets.

Hr. Poggendorff ersann recht entscheidende Versuche, die den Vorzug haben, die neue Idee leicht zu erweisen, und Hr. Plücker fügte dazu noch einen neuen Versuch, welcher, wenn auch nicht die Sicherheit der Idee, doch die Leichtigkeit, sich von ihr zu überzeugen, erhöht.

Das sind die Arbeiten, die meinen Untersuchungen zum Ausgangspunkte gedient haben.

Zu denselben bediente ich mich des großen Elektromagnets der polytechnischen Schule in Kopenhagen, der eine U-Gestalt besitzt und 1400 Kilogramm zu tragen vermag ¹⁾.

1) Ich habe mich hier zu der gewöhnlichen Bezeichnungsweise der Magnetkraft bequemt, obgleich sie viele Unsicherheit hinterläßt, wie dies durch

Es ist jedoch zu bemerken, daß es für diese Versuche nicht nöthig war seine ganze Kraft in Thätigkeit zu setzen, und man nur selten einmal die Hälfte dieser Kraft gebrauchte, da der größte Theil von ihnen mit einer viel schwächeren Kraft, selbst mit einem Elemente, ausgeführt werden konnte. Jedes Ende des Elektromagnets trug ein horizontales Stück Eisen, welches wir Polarstück nennen wollen. Diese Polarstücke dienten dazu, der Wirkung des Elektromagnets eine horizontale Richtung zu geben. Zwischen den beiden senkrechten, einander zugewandten Seiten derselben liefs man den diamagnetischen Körper oscilliren. Wir werden diese Seiten Polarflächen nennen. In allen Fällen, welche ich nicht als Ausnahmen bezeichne, habe ich mich rechteckiger Stücke bedient. Zu Anfange meiner Versuche gebrauchte ich cylindrische Stücke; allein diese Gestalt eignet sich weniger zur Entdeckung aller Um-

die von mir in der Sitzung vom 17. Dec. 1847 der Kgl. Gesellschaft mitgetheilten Versuche mit diesem Elektromagnet gezeigt worden ist. Bei diesen Versuchen ermittelte ich das Gewicht, welches der Elektromagnet bei Bewaffnung seiner Pole mit verschiedenen Eisenmassen zu tragen im Stande sey. Bis zu gewissen Gränzen nahm die Tragkraft fast im Verhältniß der Masse der Armatur zu, allein was wohl unsere Aufmerksamkeit verdient: die Kraft des Elektromagnets, in Gewichten ausgedrückt, folgt nicht demselben Verhältniß wie die elektromotorische Kraft des galvanischen Apparats, wenn die Armatur in Berührung mit dem Elektromagnet ist und wenn sie sich in einem gewissen Abstand befindet. Bei Berührung war der mittlere Effect eines jeden Elements 712,5 Kilogramm. Aber zwei Elemente vereint gaben nur 0,72 von der Summe der Effecte der einzelnen Elemente; drei Elemente vereinigt gaben nur 0,48, acht 0,26, sechzehn gaben 0,125 von der Summe der einzelnen Effecte, so daß der Effect von 16 Elementen nur der Doppelte von dem eines einzigen Elements war. Bei 1,33 Mllm. Abstand war der Effect eines Elements nur 0,178 von dem desselben Elements bei Berührung, allein der Effect nahm ganz anders zu mit der Zahl der Elemente; 16 Elemente gaben nun 4 Mal den Effect eines einzigen. Bei 2,225 Mllm. Abstand war der Effect eines Elements nur 0,051 des von ihm beim Contact bewirkten; aber 16 Elemente gaben das 9,4fache vom Effect eines einzigen. Diese Untersuchungen, welche viel Zeit erfordern, werden fortgesetzt werden, sobald es meine übrigen Geschäfte erlauben.

stände, die bei diesen Untersuchungen in Betracht genommen werden müssen.

Eine horizontal zwischen den Polarflächen aufgehängte Diamagnetnadel nimmt bekanntlich eine sogenannte aequatoriale, den Polarflächen parallele Lage an; wenn man sie aber ein wenig über die Ränder der Polarflächen hebt, so biegt sie sich in eine gegen die verlängerten Polarflächen winkelrechte Richtung. Diese Lage ist zugleich axial, allein wir werden in der Folge sehen, daß es sich hier um die Rechtwinklichkeit gegen die Polarflächen handelt. Diese Erscheinung zeigt sich mit einer merkwürdigen Bestimmtheit, welche diesen Versuch zu vielen diamagnetischen Untersuchungen sehr geeignet macht. Lenkt man die Nadel aus ihrer Rechtwinklichkeit gegen die Flächen ab, so nimmt sie oscillirend dieselbe wieder ein. Die Richtkraft nimmt ab in dem Maasse man sie weiter über die Polarstücke erhebt. Der Versuch wurde mit vielen diamagnetischen Körpern angestellt, mit Wismuth, Bernstein, Perlmutter, Schildpatt, Alabaster, Federkiel, Schwefel, Steinkohle u. s. w.

Die bei diesen Versuchen beobachtete Richtungsänderung verliert sich in dem Maasse als man die Polarflächen weiter von einander entfernt. Bei 17 Mllm. Abstand war die Wirkung zwar noch merkbar, aber bei kleineren Abständen ist sie viel stärker. Als der Abstand bis dahin verringert ward, daß der diamagnetische Körper nicht mehr zwischen die Polarflächen hineinging, zeigte sich der Theil der Wirkung, der oberhalb der Polflächen stattfindet, d. h. die winkelrechte Lage gegen die Polarflächen, mit vieler Kraft. Hängt man die Diamagnetnadel über dem oberen Rand einer der Polarflächen auf, so nimmt sie gleichfalls die sogenannte axiale, gegen diesen Rand rechtwinklige Lage an, allein mit geringerer Kraft als unter dem Einfluß beider Flächen. Untersucht man die Lage, welche die Nadel über den andern Rändern des Polarstücks annimmt, so findet man, daß sie überall sich winkelrecht stellt gegen den Rand, dessen Einflüsse man sie aussetzt. In den Fällen, wo sie der gleichzeitigen Wirkung beider Ränder ausgesetzt

setzt wird, nimmt sie eine intermediäre Lage an. Ueber dem Rand eines Eisenkeils, der mit seiner Grundfläche auf einen der Pole des Elektromagnets gestellt ist, nimmt die Nadel auch die winkelrechte Lage gegen diesen Rand an. Ueber einem cylindrischen Polarstück stellt die mit ihrer Mitte über dem Rand der Polarfläche schwebende Magnetnadel sich winkelrecht gegen diese Fläche; aber in einigem Abstand von dem Rand dreht sie sich und stellt sich winkelrecht gegen die Linie, welche man parallel der Axe in den obersten Theilen der Cylinderfläche ziehen kann. Nimmt man zum Polarstück einen durchbohrten Cylinder und läßt die diamagnetische Nadel parallel der Polarfläche abwechselnd hinab- und hinaufsteigen, so findet man, daß dieselbe, so wie sie den durchbohrten Löchern gegenüber kommt, die mit den Polarflächen parallele Lage verläßt und die sogenannte axiale Lage annimmt. Zu diesem Versuche bediente ich mich einer nur 16 Mllm. langen Wis-muthnadel. Wendet man zwei ähnliche Polarstücke an, so erhält man denselben Effect, aber viel stärker.

Ist die Diamagnetnadel zwischen den Polarflächen aufgehängt, so besitzt sie, übereinstimmend mit den Versuchen der schon erwähnten deutschen Physiker, Magnetpole in transversaler Richtung, so gelegen, daß der Magnetismus jeder Seite gleicher Art ist wie der des nächsten Pols des Elektromagnets. Die einfachste Weise, sich davon zu überzeugen, ist die von Plücker, welcher zwischen die Polarflächen und ihnen parallel einen kleinen Eisenstab anbringt, getrennt von den Flächen durch einen nicht-magnetischen Körper. Da die Seiten dieses Stabes durch Vertheilung den entgegengesetzten Magnetismus der nächsten Fläche bekommen, jede Seite der Nadel aber gleichen Magnetismus wie die nächste Fläche hat, so oscillirt die Nadel, nun gehalten durch zwei Kräfte, mit einer viel größeren Geschwindigkeit als unter dem alleinigen Einfluß der Polarflächen. Hebt man die Diamagnetnadel über ein Polarstück und ändert sie ihre Richtung, so ändern ihre Pole zugleich ihre Lage. Anfangs wurde ich irregeleitet durch

mehre Erscheinungen, welche bei der Neuheit der Untersuchung sehr verwickelt scheinen, indess sehr einfach sind, sobald man das Gesetz derselben aufgefunden hat. Anfänglich glaubte ich die Diamagnetnadel habe, über den Polarstücken, an jedem Ende, den entgegengesetzten Magnetismus von dem des benachbarten Polarstücks; denn der untere Theil eines durch das Stück influencirten Eisenstabs stiefs das über diesem Stücke befindliche Ende der Nadel ab. Diese Wirkung beobachtete ich nicht allein, wenn ich den abstossenden Pol des Eisens nahe an jede Seite stellte, sondern auch oberhalb und unterhalb. Spätere Versuche haben indess die Folgerung widerlegt, welche ich aus den ersten Versuchen gezogen hatte. Ich fand, dafs ein nicht zu kleines Eisenstück von dem auf dasselbe einwirkenden Polarstück eine hinlänglich grofse Magnetkraft erhält, um die diamagnetische Materie der Nadel abzustossen, trotz der Pole, die sie durch die vom Elektromagnet auf sie ausgeübte Vertheilung erhalten hat. Um im vorliegenden Fall die diamagnetischen Pole zu entdecken, mufs man sehr kleine Stücke oder Platten von Eisen anwenden, meistens dürfen sie nur zwei oder drei Grammen wiegen. Um sie besser zu handhaben, liefs ich sie an Zinkplatten oder Holzstücke befestigen. Durch dieses Mittel ist es mir endlich gelungen, mich zu überzeugen, dafs der untere Theil der über einem Polarstück hängenden Diamagnetnadel gleichen Magnetismus hat wie dieses Stück, und der obere Theil den entgegengesetzten. Zuletzt gebrauchte ich zu den Versuchen über diesen Gegenstand eine dünne Eisenplatte von der Gestalt C, befestigt an einem Stück Holz. Als diese Platte auf das Polarstück gebracht ward, hatte sie oben denselben Magnetismus wie dieses Stück und unten den entgegengesetzten. Als die Oeffnung dieser Curve der Nadel gegenüber lag, zog sie dieselbe an; als aber der obere Theil unter oder der untere Theil über der Nadel war, stiefs sie dieselbe ab.

Wenn eine Nadel solchergestalt über einem der Polarstücke schwebt, dafs die Verlängerung einer der senk-

rechten Flächen dieses Stücks die Nadel in zwei Theile schneidet, so findet man, daß die von dem Elektromagnet erzeugten Diamagnetpole sich außerhalb des Theils erstrecken, welcher sich auf die obere Fläche des Stücks projicirt. Bei den Versuchen, die mit einer 56 Mllm. langen Wismuthnadel gemacht wurden, erstreckte sich diese Wirkung fast 14 Mllm. weit.

Als die Nadel von den verlängerten senkrechten Flächen in zwei gleiche Theile getheilt wurde, fand sich, daß das vom Polarstück entferntere Ende der Nadel ohne Polarisation war.

Als der Elektromagnet mit beiden, in 48 Mllm. Abstand gehaltenen Polarstücken versehen war, fand ich, daß dieselbe Nadel diamagnetische Pole in allen ihren Theilen hatte. Die dem Nordpol zugewandte Hälfte von ihr hatte Nordmagnetismus am unteren Rande und Südmagnetismus am oberen. Die andere Hälfte der Nadel besaß durch den Einfluß des Südpols den Magnetismus dieses Pols am unteren Rande und Nordmagnetismus am oberen. Es giebt hier also magnetischen Gegensatz in den beiden Hälften jedes Randes für sich genommen und in jeder Hälfte zwischen den beiden Rändern, dem oberen und dem unteren.

Läßt man den diamagnetischen Körper zwischen den Polarflächen schwingen, so findet man, daß er seine Schwingungen desto rascher vollzieht, je näher er dem Rande dieser Fläche ist. Bei einem Versuch, bei welchem der Elektromagnet durch 16 Bunsen'sche Elemente angeregt ward und der Abstand der Polarflächen 6 Mllm. betrug, machte eine Wismuthnadel, bei gleichem Abstände von den oberen und unteren Rändern dieser Flächen, 25 Schwingungen in 30 Sekunden, allein im Niveau der Ränder machte sie in derselben Zeit deren 100. Ueber den Polarstücken in der axialen Lage machte die Nadel in derselben Zeit nur 19 Schwingungen. Diese Versuche wurden so oft wiederholt und abgeändert, daß sie dem oben Gesagten vollkommene Sicherheit verleihen; allein sie wurden noch nicht so

weit fortgesetzt, um ein genaues numerisches Gesetz aus ihnen abzuleiten.

Hängt man eine Wismuthnadel mittelst eines Coconfadens horizontal am Ende eines Wagbalkens auf, in der Art, daß man die Wage heben und senken kann, so findet man, daß die Nadel desto stärker abgestoßen wird, als sie einem der Ränder der Polarflächen näher ist. Diese Abstossung macht begreiflich die Nadel steigen, wenn sie den oberen Rändern nahe ist, und sinken, wenn sie den unteren Rändern nahe ist. In der mittleren Lage steigt sie weder noch sinkt sie. Hängt die Nadel über den Polarstücken und folglich in senkrechter Richtung gegen die Ränder der Polarflächen, so wird sie auch abgestoßen, aber viel schwächer als in der sogenannten aequatorialen Lage.

Bisher hat man die diamagnetischen Effecte nur bei den Körpern beobachtet, die von beiden Polen des Magnets abgestoßen werden. Meine Versuche haben gezeigt, daß ein ähnlicher Effect erzeugt werden kann in den meisten Körpern, die von den beiden Magnetpolen angezogen werden; so daß diese Körper eine neue Art von diamagnetischen Körpern ausmachen. Man kann diese beiden Klassen durch die Benennungen abstoßbare und anziehbare diamagnetische Körper unterscheiden.

Eine Nadel aus einem vom Magnet anziehbaren Körper, dessen Magnetismus aber nicht gleicher Natur mit dem des Eisens und Nickels ist, zwischen den beiden Polarflächen eines Elektromagnets aufgehängt, nimmt bekanntlich die Stellung an, welche Hr. Faraday axiale nennt; wenn man sie aber über die oberen Ränder steigen oder unter die unteren hinabgehen läßt, so nimmt sie die sogenannte aequatoriale Lage an. Die Körper, bei welchen ich bisher diese Eigenschaft gefunden habe, sind: Platin, Palladium, Iridium, Titan, eine aus 0,825 Zinn, 0,024 Wismuth und 0,108 Eisen bestehende Legirung, Messing, Argentaun, Holzkohle, Coaks (rohe Steinkohle gehört zu den abstoßbaren diamagnetischen Körpern) Obsidian, Spatheisenstein, anziehbares Glas, Berlinerblau, Eisenlösungen.

Bei den meisten dieser Körper verschwinden die Magnetpole, welche sie unter dem Einfluß des Elektromagneten erhalten, fast sogleich wie dieser Einfluß aufhört; indess verräth sich ihre Existenz, wenn man die Pole des Magnets schnell wechselt; denn alsdann drehen sich mehre dieser Körper durch einen Halbkreis, wie es eine Magnetnadel thun würde; andere drehen sich nicht ganz, sondern machen Oscillationen, durch welche sich ihr Streben zum Verändern der Lage kund giebt. Allein man findet einige anziehbare diamagnetische Körper, z. B. ein Stück Iridium in meinem Besitz, Holzkohle und Coaks, welche lange Zeit die durch Vertheilung erlangten Pole behalten, dergestalt, daß man sich durch Versuche mit der Boussole davon überzeugen kann. Die experimentellen Untersuchungen der Erscheinungen, welche diese Körper darbieten, compliciren sich durch diese Dauer der Polarität, allein sie führen uns wahrscheinlich zur Entdeckung der Beziehung zwischen dem Magnetismus und Diamagnetismus.

Wenn man eine aus anziehbarem diamagnetischem Stoff gemachte Nadel über dem oberen, oder unter dem unteren Rand eines Polarstücks aufhängt, so stellt sie sich diesem Rande parallel. Bei dieser parallelen Stellung, welche eben so gut winkelrecht als parallel zur Magnetaxe des Polarstücks seyn oder jede andere mit der Gestalt des Polarstücks verträgliche Richtung haben kann, ist die Anordnung der Magnetkräfte in der Nadel transversal, wie in einem abstofsbaaren diamagnetischen Körper, jedoch mit dem Unterschied, daß sein unterer Theil entgegengesetzten Magnetismus wie das Polarstück hat, und sein oberer Theil, den von gleicher Natur.

Es ist mir nicht gelungen, das Eisen selbst in den diamagnetischen Zustand zu versetzen. Ein Eisendraht von nur 0,1 Millm. im Durchmesser nimmt noch eben so gut über als zwischen den Polarstücken die axiale Richtung an, und dieß mit einer Kraft, die den Coconfaden fast zu zerreißen scheint. Man änderte den Versuch dahin ab, daß man in einen Federkiel, der abstofsbar ist, ein Stück desselben

Eisendrahts von nur 2 Mllm. Länge brachte; aber auch diese Einrichtung wirkte noch ebenso wie das Eisen für sich. Dieselbe Wirkung erhält man auch, wenn man das Stück Eisendraht durch ein sehr dünnes Theilchen Eisenfeilicht ersetzt. Steckt man aber statt des Eisens ein Stück eines in Eisenlösung getauchten Strohhalmes hinein, so erhält man die diamagnetischen Wirkungen der anziehbaren Körper. Nickel giebt dieselben Resultate wie Eisen. So müssen Eisen und Nickel im engeren Sinne magnetisch genannt werden. Einige andere Körper können in demselben Falle seyn. Ich vermuthe es vom Kobalt.

Es giebt also eine abnehmende magnetische Progression, welche die eigentlich magnetischen Körper, die anziehbaren und die abstofsbaren diamagnetischen Körper umfaßt. Den Magnetismus dieser letzteren kann man als negativ betrachten, wenn man den Magnetismus des Eisens und der anziehbaren diamagnetischen Körper als positiv ansieht.

Die Wirkung, welche die Polarflächen auf die anziehbaren diamagnetischen Körper ausüben, ist, wie dieses auch von den abstofsbaren gilt, stärker, wenn der Körper sich nahe bei den oberen und unteren Rändern, als bei den intermediären Theilen befindet. Ein Stück anziehbares Glas von 27 Mllm. Länge, welches zwischen den Polarflächen, deren Abstand 29 Mllm. betrug, aufgehängt war, so daß die Enden dieser Nadel nur ein Millimeter von den Polarflächen entfernt blieben, wurde jedesmal 30 Sekunden lang in Schwingung versetzt. Bei einem gleichen Abstand von den oberen und unteren Rändern machte sie nur 4,5 Schwingungen in 30 Sekunden, allein im Niveau der Ränder der Polarflächen machte sie deren 19.

Sobald die Polarflächen diesen Abstand haben, nimmt die Nadel, wenn sie über ihren Rändern schwebt, nicht mehr die sogenannte aequatoriale Lage an. Bei 4,5 Mllm. Abstand machte sie 5,5 Schwingungen, bei 13,5 Mllm. Abstand nur 2,5. Man näherte die Polarflächen bis auf 3 Mllm. Die Nadel, die nun nicht die axiale Richtung zwischen den

Flächen annehmen konnte, zeigte indeß ganz das Streben zur Annahme dieser Lage; allein gehoben bis zum Abstand von 2 Mllm. über ihren Rändern, nahm sie die aequatoriale Lage an und machte 18 Schwingungen in 30 Sekunden. Bei 0,3 Mllm. Abstand machte sie 35 Schwingungen. Bei dem kleinsten Abstände, bei welchem sich noch ihre Berührung mit den Polarflächen vermeiden liefs, machte sie 45 Schwingungen.

Man sieht die diamagnetischen Körper, die abstofsbaren wie die anziehbaren, machen in der zu den Polarflächen parallelen Lage mehr Schwingungen als in der winkelrechten. Man muß jedoch bemerken, wie es schon bei Gelegenheit einer anderen Reihe hier erwähnter Versuche geschehen ist, daß die Bestimmungen der Zahlen noch nicht bis zu der erforderlichen Genauigkeit getrieben sind, um zur Berechnung ihrer Gesetze zu dienen.

Neuerlich habe ich einige Versuche über den Einfluß der Wärme auf die diamagnetischen Körper gemacht. Diese Versuche sind noch nicht zahlreich genug, allein sie haben mir gezeigt, daß einige anziehende diamagnetische Körper, bei erhöhter Temperatur, in die Klasse der abstofsenden diamagnetischen Körper übergehen. Der einzige Körper, der mir diese Wirkung in hohem Grade gezeigt hat, ist das Messing. Meine analogen Versuche mit andern Körpern sind noch nicht entscheidend genug, um hier beigebracht zu werden.

Kopenhagen den 9. Sept. 1848.

XVI. Bemerkungen über die fixen und die longitudinalen Streifen im Spectrum; von C. Kuhn in München.

Bei Gelegenheit einer größeren Reihe optischer Untersuchungen und Messungen, die ich im August und September 1847 machte, wurden über die Abhängigkeit der fixen

Linien im Spectrum vom Stundenwinkel, sowie über die Entstehung der horizontalen Streifen Beobachtungen angestellt, über welche hier einige Bemerkungen mitgetheilt werden sollen, welche mit den von Herrn Knoblauch in Pogg. Ann. Bd. 74, S. 389 mitgetheilten Untersuchungen in Beziehung auf die Longitudinallinien fast einerlei Resultate enthalten. — Das Licht wurde vermittelt eines Heliostaten durch einen Spalt auf ein Prisma reflectirt, welches sich unmittelbar vor dem Fernrohre eines für optische Zwecke eigens construirten Theodolithen befand. Das Instrument war auf einem ungefähr 18 Fufs vom Fensterladen entfernten fixen Postamente aufgestellt, und mit dem Fernrohre wurde das Spectrum beobachtet.

Die Beobachtungen wurden gewöhnlich Morgens 6 Uhr begonnen, und wenn es die Umstände erlaubten, bis gegen Sonnenuntergang fortgesetzt. Auf diese Weise war auch die Möglichkeit gegeben, zuweilen auf die Anzahl der Fraunhofer'schen Linien zu verschiedenen Stundenwinkeln besonders Rücksicht zu nehmen, und es wurden hierzu mehrere Tage verwendet. Wenn nun gleichwohl das Gesetz der Abhängigkeit während dieser kurzen Zeit nicht ermittelt werden konnte, so konnte doch wenigstens die Thatsache festgestellt werden, dafs zu verschiedenen Tageszeiten die Anzahl der fixen Linien veränderlich zu seyn scheint. Ebenso wie durch rothes Glas, welches vor den Spalt gesetzt wurde, im Roth und Orange die Anzahl der Linien vergrößert wurde, so konnte gegen 5 Uhr Abends eine viel größere Anzahl von Linien in diesen Theilen des Spectrums bemerkt werden. So waren zwischen *A* und *a*, zwischen *a*, *B* und zwischen *C* und *D* Linien bemerkbar, und besonders nahe, ungefähr eine halbe Stunde vor Sonnenuntergang, die man während des Tages unter keinerlei Umständen wahrnehmen konnte. Sehr überraschend war die Erscheinung, wenn man während des ganzen Tages beim heitersten Himmel beobachtete, und plötzlich nahe vor Sonnenuntergang fixe Linien hervortreten sah, die an verschiedenen Tagen stets dieselbe Stellung beibehielten, was aus den gemachten Mes-

sungen ganz genau hervorging. Ein zu grelles Licht, besonders wenn die Weite des Spaltes nur merklich groß war, brachte auch viel weniger Linien hervor, was auch die Messungen zeigten. Uebrigens konnte ich mich auch überzeugen, daß zwischen *C* und *E* in den Nachmittagsstunden mehr Linien sichtbar waren, als in den Vormittagsstunden, was zwischen *A* und *D* nur am Abend der Fall war. Zwischen *B* und *C* konnte zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen die geringste Anzahl von Linien bemerkt werden. Bei nebellichtem Wetter war die Anzahl der Linien auch größer als bei reiner und trockner Luft; jedoch hatte es immer viel Schwierigkeiten, unter solchen Umständen gut zu beobachten. Ich habe eine vollständige Zeichnung des Spectrums bei meinen Beobachtungen entworfen und sorgfältige Messungen damit verbunden, und werde, wenn es mir gegönnt seyn wird, meine Arbeiten unter Anwendung verschiedener Flüssigkeiten ganz zur Vollendung zu bringen, seiner Zeit die Ergänzungen mit den übrigen Untersuchungen folgen lassen.

Was nun die horizontalen Streifen im Spectrum betrifft, so wurden vom Herrn Conservator Dr. Lamont und mir am 9., 10. und 11. August 1847 hierüber genaue Prüfungen angestellt. Wenn die fixen Linien deutlich gesehen wurden, so konnte man nicht immer die horizontalen mit derselben Deutlichkeit wahrnehmen, erst wenn das Ocular verschoben wurde, war eine gewisse Zahl solcher Linien wahrzunehmen. Ebenso konnte man auch sogleich wahrnehmen, daß nicht immer dieselbe Anzahl solcher horizontaler Linien sichtbar war, und daß endlich ihre relative Lage sehr veränderlich erschien. Hieraus liefs sich schon der Schluß ziehen, daß dieselben nicht im Lichte selbst seyen und am allerwenigsten mit der Natur des Sonnenlichtes in irgend einem Zusammenhange stehen. Diese Annahme wurde alsbald bestätigt, als der Spalt mit einem äußerst feinen Pulver bestreut wurde: es entstanden während des Bestreuens solche horizontale Streifen von sehr großer Zahl, und verschwanden sogleich wieder, wenn der

Spalt möglichst gereinigt wurde; ja es waren sogar äusserst wenig mehr zu bemerken, wenn die Reinigung des Spaltes sehr sorgfältig vorgenommen wurde. Nachdem man so wahrgenommen hatte, dass von der Reinheit des Spaltes die Anzahl der horizontalen Streifen abhängig sey, wurden auch die Spiegel am Heliostaten möglichst gereinigt, und wirklich wurde jetzt fast ein völliges Verschwinden der horizontalen Streifen herbeigeführt. Die Spiegel wurden sodann mit sehr feinem Pulver bestreut, und es entstanden sogleich eine ungemein grosse Zahl horizontaler Streifen. Ähnliche Versuche wurden nun noch weiter gemacht, und hierzu gaben auch später noch, nämlich gegen Ende September, die sogenannten Herbstfäden, welche sich an die Spiegel anlegten, Gelegenheit. Hieraus liess sich nun die Entstehung der longitudinalen Streifen erklären, worüber weitere Bemerkungen überflüssig wären, da die Erklärung des Herrn Knoblauch durch seine eigenen Beobachtungen schon an dem oben angeführten Orte gegeben wurde. Noch ist zu bemerken, dass ausser den horizontalen Streifen zuweilen auch schiefe Streifen sichtbar waren und wieder verschwanden, wenn man die Apparate gehörig reinigte.

Annkofen bei Abensberg am 11. September 1848.

XVII. *Ueber die ursprüngliche Lagerstätte des chrysolithartigen Obsidians; von E. F. Glocker.*

Der chrysolithartige Obsidian (Bouteillenstein, Pseudochrysolith) ist bis jetzt bekanntlich nur in geschiebartigen Stücken mit gefurchter Oberfläche an den Ufern der Moldau bei Moldauthein unweit Budweis im südlichen Böhmen gefunden worden, ohne dass man seine ursprüngliche Lagerstätte kennt. Sowohl wegen der Form der Stücke als wegen seiner glasartigen Beschaffenheit vermuthete man, dass er aus Basalt stammen möchte, in welchem auch ein anderes

obsidianähnliches Mineral, der Tachylit, vorkommt. Ein dem chrysolithartigen Obsidian ähnlicher dunkel-olivengrüner Obsidian von kugelhähnlicher Form ist vor einigen Jahren aus Ostindien nach Paris gelangt und hat besonders dadurch die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, daß er kleine Höhlungen einschloß und beim Zerschneiden mit einer starken Detonation zersprang¹⁾. Auch von diesem grünen Obsidian kennt man das ursprüngliche Vorkommen nicht.

Um so mehr mußte es mein Interesse erregen, daß im Junius dieses Jahres ein sehr schöner chrysolithartiger Obsidian von vollkommener Kugelform, nahe 6 par. Linien im Durchmesser, mitten in einem gneifsartigen Gestein, welches als loses Stück in der Dammerde lag, (vielleicht von einem der skandinavischen Geschiebe herrührend, die in jener Gegend zerstreut vorkommen), bei dem Dorfe Jackschenau, eine Stunde vom Dorfe Steinau, ungefähr 2 Stunden von Jordansmühle in Niederschlesien, von einem Landmann gefunden worden ist. Dieser Obsidian ist vollkommen durchsichtig und glasartig, von einer Mittelfarbe zwischen lauchgrün und pistaziengrün, wie der böhmische, an der Oberfläche rauh, d. h. mit einer Menge sehr kleiner Vertiefungen und Erhöhungen versehen, auch an der Aussenseite nicht trübe, sondern fast ebenso klar und glasglänzend wie im Innern. Das Vorkommen dieses Obsidians läßt vermuthen, daß auch der böhmische chrysolithartige Obsidian aus dem Gneifsgebirge stammen möge, um so mehr, da die Moldau, welche die geschiebartigen Stücke dieses letzteren Obsidians auswirft, im Gneifsgebiete des Böhmerwaldes ihren Ursprung hat.

Schon vor längerer Zeit ist auch in der Gegend von Iglau in Mähren, ganz in der Nähe der böhmischen Gränze, ein grünes glasartiges Mineral, welches mir aber nicht zu Gesicht gekommen ist, gleichfalls in Gneifs eingeschlossen, gefunden worden. Nach der Analogie mit dem schlesischen Vorkommen möchte dieses mährische Mineral auch für Obsidian zu halten seyn.

1) Ann. Bd. 62. S. 287.

Alle diese grünen Obsidiane haben übrigens das mit einander gemein, daß sie sämmtlich in Kugeln oder kugelähnlichen oder auch flachen geschiebeartigen Formen vorkommen. In krystallinschen Gesteinen erscheinen solche rundliche Formen der Mineralien bekanntlich weit seltener, als Krystalle; indessen giebt es doch auch aufser dem grünen Obsidian noch andere Beispiele davon, wie z. B. kugliger edler Granat zuweilen im Gneifs und Diorit, ellipsoidischer Dichroit im Gneifs, ellipsoidischer Spargelstein im Talkschiefer vorkommt u. s. w. In solchen Fällen sind die Gemengtheile des Grundgesteins oft in concentrischen Lagen um die Kugelgebilde herumgelagert.

Breslau den 5. Juni 1848.

XVIII. *Beziehung zwischen dem Elasticitätscoefficienten der Metalle und deren latenter Schmelzwärme. Latente Wärme des Kadmiums und des Silbers; von C. C. Person.*

(*Compt. rend. T. XXVII. p. 258.*)

Wenn man ein Metall schmilzt, so trennt man die Theilchen, die stark zusammenhängen. Die Wärme hat hier also eine bedeutende Arbeit zu leisten, und man muß demnach natürlich erwarten, daß bei den verschiedenen Metallen ein gleicher Wärmeverbrauch eine gleiche Arbeitsgröße hervorbringe. Der Wärmeverbrauch ist genau die latente Schmelzwärme; man weiß sie zu messen; aber wie ist die erzeugte Arbeit zu messen? Der Verfasser glaubt diese Arbeit, der Trennung der Theilchen, müsse in einer einfachen Beziehung stehen zu der Arbeit, die erforderlich ist, um die Theilchen um eine gewisse Größe von einander zu entfernen. Schon wenn man die Elasticitätscoefficienten der Metalle mit ihrer latenten Wärme vergleicht, bemerkt man eine merkwürdige Proportionalität. Es bedarf der dop-

pelten Kraft um das Zink eben so zu verlängern als das Zinn. Es bedarf auch eines doppelten Aufwandes von Wärme um das erstere zu schmelzen. Zu einer gleichen Verlängerung erfordert das Blei fünf Mal weniger Kraft als das Zink, und ebenso erfordert sein Schmelzen fünf Mal weniger Wärme. Dieselbe Proportionalität findet man auch zwischen Zink und Wismuth, wenn man recht krystallisirtes Zink anwendet.

Bezeichnet man demnach mit q, q' die Elasticitätscoëfficienten zweier Metalle, mit l, l' ihre latenten Schmelzwärmen, so hat man, wenigstens angenähert, $q : q' = l : l'$. Natürlich ist dieß Verhältniß kein strenges; $l : l'$ ist das Verhältniß der zum Schmelzen eines gleichen Gewichts zweier Metalle erforderlichen Wärmemengen, $q : q'$ dagegen das Verhältniß der zu einer gleichen Verlängerung zweier gleichen Stäbe, also im Allgemeinen ungleicher Gewichte, erforderlichen Kräfte. Kehrt man zum Gesichtspunkt zurück, von dem man ausgegangen ist, so sieht man, daß die latente Schmelzwärme proportional seyn muß, nicht dem Elasticitätscoëfficienten, sondern einer Function dieses Coëfficienten, welche die Arbeit vorstellt, die nöthig ist, um die Cohäsion der in der Gewichtseinheit enthaltenen Theilchen zu zerstören oder wenigstens auf diejenige zurückzuführen, welche noch im flüssigen Zustande vorhanden ist. Die Abschätzung dieser Arbeit führt zu der Formel:

$$\frac{q}{q'} \left\{ \frac{1 + \frac{2}{\sqrt{p}}}{1 + \frac{2}{\sqrt{p'}}} \right\} = \frac{l}{l'}$$

d. h. die latenten Schmelzwärmen stehen im Verhältniß der Elasticitätscoëfficienten, vermehrt um eine gewisse Gröfse, die von den specifischen Gewichten p und p' abhängt. Diese Formel bewährt sich in der That sehr gut. Für Zink und Blei hatte man $q : q' = 4,80$; die jetzige Berichtigung nach den Dichtigkeiten giebt 5,28; nun hat man $l : l' = 5,23$, der Unterschied ist also zu vernachlässigen. Für Zinn und Blei hat man $l : l' = 2,65$ und $q : q' = 2,20$; die Berichti-

gung giebt 2,42, was den Unterschied wenigstens auf ein Zehntel reducirt. Für Zink und Zinn, deren Dichtigkeiten gleich sind, ist die Berichtigung 0; auch findet man für sie die Verhältnisse $q : q'$ und $l : l'$ fast gleich, denn man hat $l : l' = 1,97$ und, je nach der Beschaffenheit dieser Metalle und ihrer verschiedenen Schwingungsweise, für $q : q'$ die Werthe: 2,00, 2,09, 2,11, welche wenig von 1,97 abweichen.

Für die d'Arcet'sche Legirung ist $l : l' = 3,68$; die Formel giebt 3,92, ist mithin auch für Legirungen gültig. Bei Anwendung auf Platin und Eisen, wenn man immer das Zink als Vergleichungspunct nimmt, findet man $l = 38$ für das Platin, und $l = 60$ für das Eisen, so dafs das Eisen, welches das festeste Metall ist, auch dasjenige ist, welches zu seiner Schmelzung nicht allein die höchste Temperatur, sondern auch den grössten Wärme-Aufwand erfordert. Umgekehrt mufs das Quecksilber, dessen latente Schmelzwärme so klein ist, eine noch geringere Zähigkeit darbieten als das Blei.

Diese Resultate scheinen also mit der Erfahrung übereinzustimmen; um indess eine strengere Prüfung mit ihnen vorzunehmen, berechnete man nach der Formel die latente Wärme des Kadmiums und des Bleis. Gerade bei diesen Metallen hat Hr. Wertheim die Elasticitätscoëfficienten mit grofser Genauigkeit bestimmt ¹⁾, weil sie ihrer Beschaffenheit nach sich viel besser dazu eignen als Blei und Wismuth. Darauf hat man die latente Wärme mittelst des Calorimeters gemessen, und die Uebereinstimmung war wirklich merkwürdig, vor allem beim Kadmium, welches bei einer wohl bestimmten Temperatur von 321° C. schmilzt, nicht die Unsicherheiten darbietet, die noch beim Silber übrig bleiben. Nimmt man das Zink zum Vergleichungspunct, so giebt die Formel für das Kadmium $l = 13,52$ und die Erfahrung 13,66. Für das Silber hat man nach der Formel 20,38 und nach dem Versuch 21,07.

Kurz die Formel bestätigt sich bei Zinn, Wismuth, Blei,

1) S. Ergänzungsbd. II. S. 24 u. 28.

d'Arcet's Legirung, Zink, Kadmium und Silber, d. h. bei allen der Prüfung unterworfenen Metallen. Daraus kann also geschlossen werden, dafs zwischen dem Elasticitätscoefficienten der Metalle und deren Schmelzwärme eine solche Relation vorhanden sey, dafs wenn die latente Wärme eines Metalles gegeben ist, die der übrigen Metalle sich durch rein mechanische Versuche ermitteln läfst. Nach dem Ton, den ein Stab beim Schwingen giebt, oder nach dem Widerstand, den er der Verlängerung entgegensetzt, wird man die zum Schmelzen erforderliche Wärme angeben können. Diese anfangs sonderbare Relation ergibt sich im Grunde als sehr natürlich, wenn man erwägt, dafs der Elasticitätscoefficient wirklich das Maafs der Molecular-Attraction oder der Cohäsion ist. Ohne Zweifel weifs man nicht genau, worin der Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand besteht; allein man darf immer behaupten, dafs man zum Schmelzen eines Metalls doch eine Adhärenz aller seiner Theilchen überwinden mufs. Es giebt dabei einen Aufwand von lebendiger Kraft und es ist natürlich, dafs der Aufwand von Wärme dem an lebendiger Kraft proportional sey. Die verschiedenen Metalle verhalten sich beim Schmelzen fast wie Maschinen von gleicher Construction, bei welchen ein gleicher Aufwand von Brennmaterial einen gleichen Nutz-Effect bewirkt. Nach den Resultaten von Dulong und Petit findet diefs Gesetz bekanntlich bei den verschiedenen Gasen statt; sie mögen einfach oder zusammengesetzt seyn, so ist doch die aus ihrer Ausdehnung entspringende Arbeit immer proportional mit der dabei verschwindenden Wärme.

XIX. *Untersuchungen über thierische Electricität; von Emil du Bois-Reymond.*

Unter diesem Titel ist so eben der erste Theil eines Werks erschienen (Berlin, bei G. Reimer), welches die Aufmerk-

samkeit der Physiker und der Physiologen in gleich hohem Maasse in Anspruch nimmt, da der Verfasser darin, ausser einer kritischen Zusammenstellung der Leistungen seiner Vorgänger, die Resultate eigener vieljähriger Forschungen auf dem Gebiete der thierischen Elektrizität niedergelegt hat. Was die Leser zu erwarten haben, spricht sich am besten in folgenden Worten der Vorrede aus: „Es ist mir, wenn mich nicht alles täuscht, gelungen, jenen hundertjährigen Traum der Physiker und Physiologen von der Einerleiheit des Nervenwesens und der Elektrizität, wenn auch in abgeänderter Gestalt, zu lebensvoller Wirklichkeit zu erwecken. Ich weise, in allen Theilen des Nervensystems aller Thiere, elektrische Ströme nach, welche die Nadel eines empfindlichen Multiplicators an die Hemmung zu werfen vermögen. Ja ich lehre den menschlichen Körper durch Vermittelung eines Kupferdrabts die Magnetsadel in der Ferne nach Willkühr bald hiehin, bald dorthin ablenken“.

In Bezug auf diese letzte Aeußerung fügen wir hier noch eine kürzlich auch der Königl. Akademie gemachte Mittheilung hinzu, von deren Richtigkeit der Verf. uns durch eigene Ansicht zu überzeugen die Güte hatte.

„Bringt man beide Hände auf geeignete Weise in Verbindung mit den Enden des Multiplicators, und spannt die Muskeln des einen Armes an, so erfolgt ein Ausschlag der Nadel, welcher eine in diesem Arme aufsteigenden (von der Hand zur Schulter gerichteten) Strom anzeigt“.

„Wird eine Strecke eines Nerven einem elektrischen Strom ausgesetzt, so wirken alle ausserhalb dieser Strecke gelegenen Punkte des Nerven während der ganzen Zeit, daß der Strom dauert, elektromotorisch nach dem Gesetze der Säule in der Richtung des erregenden Stroms“. (P.)